

**UNIVERSITE PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

Ecole Doctorale 143  
Dynamique et Physico-chimie de la Terre et des Planètes

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur d'Université Paris XI Orsay  
Spécialité Sciences de la Terre

par

**MERCIER Maxime**

**ABONDANCE ET SIGNIFICATION DE L'EAU  
DANS LES MAGMAS MAFIQUES.  
DEVELOPPEMENT DE LA SPECTROSCOPIE  
VIBRATIONNELLE (RAMAN ET FTIR)**

Soutenue publiquement le 18 Novembre 2009 devant la commission d'Examen :

Pr. REYNARD Bruno ..... Rapporteur  
Pr. SCHIANO Pierre ..... Rapporteur  
Dr. METRICH Nicole ..... Directrice de thèse  
Pr. GILLOT Pierre-Yves ..... Directeur de thèse  
Dr. PICHAVANT Michel ..... Examineur  
Dr. DI MURO Andréa ..... Examineur



# Remerciements

Nous y sommes. Ma thèse se termine ici. L'aboutissement de trois années. L'aboutissement de la première grande étape de ma vie. C'est évidemment une énorme satisfaction pour moi d'en être arrivé là. J'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont permis de franchir, non sans mal, cette ligne, cette étape. Elles sont nombreuses à m'avoir accompagné et soutenu que ce soit sur le plan scientifique ou sur le plan privé. Je voudrais leur rendre hommage aussi sincèrement et chaleureusement qu'il est possible de le faire par écrit.

Mes premiers remerciements s'adressent à ma directrice de thèse, Nicole Métrich, pour m'avoir fait confiance depuis le stage de master 2 jusqu'à la fin de cette thèse ; pour m'avoir accueilli au sein de votre équipe et m'avoir guidé tout au long de ces trois années. Vos conseils et vos remarques ont toujours été avisés et m'ont finalement permis de rendre ma thèse en trois ans avec un nombre de publication non négligeable. Merci à vous.

Merci à Pierre-Yves Gillot, mon second directeur de thèse, pour m'avoir permis d'obtenir ce contrat de thèse. Bien qu'ayant suivi ces travaux de plus ou moins loin, je tenais à vous remercier d'avoir été toujours présent à chaque fois que je le demandais. Merci à vous.

J'aimerais ensuite remercier Andréa Di Muro, qui a occupé une part primordiale dans ce travail en temps que co-encadrant. Merci d'avoir passé tout ce temps à me transmettre votre expertise de la spectroscopie Raman. Merci pour votre disponibilité, votre patience et votre soutien dans les moments plus difficiles. Merci à vous ... euh ... merci à toi.

Je voudrais aussi remercier, Pierre Schiano et Bruno Reynard, Michel Pichavant et Andréa Di Muro pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci à messieurs Reynard et Schiano de m'avoir accordé de leur temps pour évaluer et rapporter mon manuscrit. Merci enfin à Michel pour avoir assumé la double casquette examinateur/président de mon jury et pour l'avoir présidé de main de maître.

Merci également à Roberto Clocchiatti et Dominique Massare. Vous m'avez été d'un grand soutien tant dans la préparation et l'étude des inclusions vitreuses que dans l'aide que vous m'apportiez dans les grands moments de doutes. Merci à vous deux.

De grands remerciements pour Bruno Scaillet et Michel Pichavant pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans et pour m'avoir

permis de réaliser de lourdes expériences de synthèse de verres standards. Je considère ces expériences comme la rampe de lancement de mon travail de thèse et vous remercie chaleureusement pour tous vos conseils.

J'adresse tout de même une mention très spéciale à Priscille Lesne qui m'a accordé de son temps très précieux pour m'expliquer et me montrer le fonctionnement des autoclaves. C'est également grâce à elle et à son incroyable bande de potes que mes passages à l'ISTO ont pu se faire dans une ambiance formidable. Merci à toi Prisc et vive l'ultimate.

Un grand merci également à Bruno Reynard et à Gilles Montagnac pour m'avoir accueilli au département des Sciences de la Terre de l'ENS de Lyon et permis d'avoir mes premiers accès à un spectromètre Raman et de réaliser ainsi mes premières analyses. Merci à vous.

Grazie mille a Daniele Giordano. Vous avez été un excellent collaborateur, très investi dans la rédaction de mes deux papiers sur le Raman. Votre aide nous a été très précieuse, surtout dans l'établissement de notre paramétrisation et je voulais vous remercier pour cela.

Merci également à Etienne Deloule pour nous avoir permis d'avoir accès à la sonde ionique du CRPG de Nancy et obtenir ainsi de très précieuses données isotopiques sur l'hydrogène. Merci à vous.

Thank you very much Charles Mandeville pour avoir mis à notre disposition une série de verres standards et pour avoir contribué à la correction d'un de mes articles. Merci à vous.

Merci également à Frédéric Couffignal et Michel Fialin pour leur accueil chaleureux à la microsonde électronique de l'IPGP et leur aide précieuse. Merci à vous.

Egalement un immense merci, à toi Kim, pour m'avoir aidé jusqu'au bout et avoir été d'une aide incroyable. Merci beaucoup Kim.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer au cours de ces trois ans.

Olfa et Clarisse (sœur et maman), il serait trop long de vous remercier pour ce que vous êtes tant vous m'avez apporté depuis que je vous connais. Je vous adresse à toutes les deux le plus gros bisou que je vous ai jamais fait, accompagné de mes légendaires "double" et "lancé de tête". Un grand merci à Max (Maxou ; Max la P...). Merci pour ta bonne humeur permanente, tes contrepétories ravageuses et tes supers fringues de compét dont tu nous gratifiais. Sur la fin de ma thèse, je dois reconnaître que tu étais devenu bien plus classe. C'est



tout à ton honneur. Je voudrais aussi remercier ta belle slovaque, Béa de son prénom (avec un nom imprononçable), pour avoir eu le courage avec toi de se sacrifier pour garder notre Jean-Claude.

Merci à Stéphanie (Leroy), Mandana, Amélie et Marie-Pierre, les 4 miss LPS. Stéphanie, pour ton sourire et tes vanes tonitruantes qui étaient capables de remettre n'importe qui à sa place ; Mandana, pour ta bonne humeur et pour avoir battu à plusieurs reprises le record du nombre de couleurs différentes sur le même habit (chapeau l'artiste) ; Amélie, pour toutes ces pauses clopes au bord de la pelouse et surtout pour avoir été la dernière personne à qui je me suis confié juste après mon retour de manuscrit ; Marie-Pierre, madame sourire, madame rire, madame éclat de rire. Je pense que nombreux sont ceux qui s'associeront à moi pour dire que tu es LE rayon de bonne humeur du labo. Vive le manga et vive le maniement du bâton.

Merci à toi Eddy. Tu es monsieur LPS, le vrai boss de ce labo. Je trouve que tu es quelqu'un d'admirable pour tout un tas de raisons qui ferait passer ma thèse de 250 à 600 pages. En tout cas, je suis très heureux de te compter parmi mes amis et c'est quand tu veux pour un tennis mon petit.

Merci à mon grand pote de toujours, mon grand colliou (alias Conan le barbare ou Terminator). Je me souviendrai de ces soirées bouf, picole quand tu venais à la maison. Je compte même plus le nombre de fois où nous avons refait le monde. Tu seras toujours le bien venu à la maison et j'espère pouvoir revenir dans très peu de temps te rendre visite à toi et ta tribu de viking.

Merci à Guillaume et Stéphanie (Sorieul). Cette fin de thèse ne m'inspire qu'une seule phrase : « et c'est tout !!! ». Bravo à toi Guillaume, président du site des blagues nulles, pour avoir pourri la vie du labo avec le site de labrute. Bravo à toi Steph pour avoir réussi à faire un nouveau trou dans mon budget en étant l'instigatrice de ma passion pour One Piece et Bleach (c'est de ta faute). Bravo et félicitation à toi Guillaume pour ton nouveau job. J'espère que tu t'y épanouiras mieux que pendant ta thèse.

Merci à toi Walter, maître yoda. J'ai passé en ta compagnie une super première année de thèse. Malheureusement, l'éloignement a fait que nous ne pouvons pas nous voir autant que j'en aurais envie. Je vous adresse toute mon amitié à toi et Christophe et vous dit à bientôt j'espère.

Merci à toi également mon petit Jacky, Bobby, Billy, Willy, Jimmy, Johnny, Francky, Florian. Toi mon gars, t'es un mec cool, un mec en or (comme la famille ...mff). Plus

sérieusement, je regrette de ne pas t'avoir connu plutôt, mais j'espère que l'on gardera le contact le plus longtemps possible.

Merci également à toi Hervé, copain. Tu es une des personnes à avoir facilité mon intégration dans le labo lors de mon arrivée et par la suite tu n'as cessé de me soutenir, à ta façon certes (du genre pas toujours facile à entendre) mais toujours avec sincérité et amitié. Merci Hervé. J'en arrive maintenant à Dupont et Dupont, j'ai nommé François et Didier. Vous êtes des gens que je qualifierais de « cash ». Vous êtes naturels et on peut compter sur vous pour que ça ne change pas (il y a plutôt intérêt). Deux constats sont à faire en cette fin de thèse : Non François tu n'auras pas réussi à me battre au Tennis et non Didier ma voiture n'est pas morte avant la fin de ma thèse ... elle est morte juste après (tu avais partiellement raison).

Un grand coucou affectueux à la bande du muppet show du labo : Jean-Louis, Gerrard, Robert, Danny, Christian et Francine. Un coucou également à toutes les personnes que je regrette de ne pas avoir pu connaître plus longtemps : Maryline, Anne, Sylvain, Anne-Camille, Julien et Aurélien (Allan Théo).

Je remercie également mes super colocos Erell et Mathieu avec qui nous avons formé à la fois la meilleure et la pire colocation du siècle dans cet univers.

Je voulais également remercier toute la bande de joyeux lurons Geologixienne. Je voulais vous dire à quel point je suis fier de vous connaître tous et j'ai hâte que l'on se revoie bientôt mes loupis et mes belettes. J'adresse tout de même une mention spéciale à Lyde et à Marion pour être venus me soutenir le jour de ma soutenance et vous féliciter ainsi que Biquette, Sarah et Lydie pour vos thèses respectives. La promo 2006-2009 a triomphé.

J'adresse toute mon affection à mes acolytes Cognaçais qui m'accompagnent maintenant depuis douze ans et qui me font l'honneur de leur amitié. J'embrasse également toute ma famille qui a fait le déplacement pour ma soutenance et celle qui à défaut de le pouvoir (mercredi en semaine ce n'est pas toujours évident), m'a envoyé tout son soutien du Canada, de Vendée, de Mortagne, de Lorraine et d'Essonne. J'aimerais adresser une pensée à mon grand père Jean qui n'a pas vécu assez longtemps pour pouvoir lire ces lignes ainsi qu'à mon neveu, Lorenzo et mon filleul, Louan qui ont vu le jour durant mon sprint final.

Et enfin j'accorde ces ultimes lignes à toi Charlotte. Merci à toi pour avoir supporté de vivre une seconde soutenance de thèse et tout ce que ça implique au quotidien. Tu as été ma chaleur et ma raison tout au long de cette thèse. Je remercie le ciel de m'avoir donné la force de venir te chercher et le prie tous les jours pour qu'il te garde à mes côtés. Je t'aime timinou.

# Sommaire

## **Chapitre 1. Introduction générale .....15**

### **Les inclusions vitreuses ..... 18**

### **Détermination de la concentration en eau dissoute dans les inclusions..... 22**

### **Objectifs de la thèse ..... 25**

## **Chapitre 2. Techniques expérimentales et analytiques .....27**

### **2.1. Techniques expérimentales..... 28**

#### 2.1.1. Autoclave à chauffage interne à trempe rapide..... 28

#### 2.1.2. Platine chauffante de type Vernadsky..... 30

### **2.2. Techniques analytiques ..... 32**

#### 2.2.1. Analyse de l'eau par une méthode d'analyse globale : la Titration Karl Fisher..... 32

#### 2.2.2. Analyses ponctuelles ..... 33

##### Préparation des échantillons..... 33

##### Caractérisation géochimique des éléments majeurs et volatils (S et Cl) par microsonde électronique ..... 35

##### Analyse ponctuelle de l'eau dissoute dans les verres expérimentaux et naturels (inclusions vitreuses) par FTIR ..... 38

Analyse ponctuelle de l'eau dissoute dans les verres expérimentaux et naturels (inclusions vitreuses) par spectroscopie Raman.....	42
Analyse ponctuelle du CO <sub>2</sub> dissous dans les inclusions vitreuses par microsonde nucléaire .....	46

## **Chapitre 3. Influence de la polymérisation et de l'état d'oxydation des verres alumino-silicatés sur l'analyse de l'eau dissoute par micro-spectroscopie Raman .....49**

### **3.1. Résumé étendu de l'article publié à Geochimica et Cosmochimica Acta (2009) ..... 50**

### **3.2. Influence of glass polymerisation and oxidation on microRaman water analysis in alumino-silicate glasses ..... 58**

#### **1. Introduction**

#### **2. Methodology**

##### **2.1. Sample selection and characterisation**

2.1.1. Anhydrous glasses

2.1.2. Hydrous glasses

##### **2.2. Raman spectroscopy**

2.2.1. Analytical conditions

2.2.2. Band assignment

2.2.3. Data treatment

#### **3. Modelling of calibration procedures**

## **4. Spectral evolution with bulk compositions**

### **4.1. Composition influence in anhydrous glasses**

### **4.2. Influence of iron oxidation state**

### **4.3. Influence of water content on Raman spectra**

4.3.1. The OH–H<sub>2</sub>O stretching domain (3000–4000 cm<sup>-1</sup>)

4.3.2. The silicate network domain (180–1300 cm<sup>-1</sup>)

### **4.4. Prediction of ILF/IHF ratio**

## **5. Influence of spectral treatment and glass composition on micro-Raman calibration procedures**

### **5.1. Effect of spectral treatment**

5.1.1. Uncorrected vs. Long-corrected spectra

5.1.2. Comparison between area- and intensity-based calibration curves

### **5.2. Effect of glass composition**

5.2.1. External calibration

5.2.2. LF internal calibration

5.2.3. HF internal calibration

## **6. Calculation of dissolved water content: a new approach**

### **6.1. Prediction of calibration line slope**

### **6.2. Calculation of dissolved water content**

## **7. Conclusion**

## **Chapitre 4. Analyse de l'eau par spectroscopie vibrationnelle (FTIR, Raman) dans des verres et inclusions vitreuses de composition intermédiaire à mafique.....81**

### **4.1. Résumé étendu de l'article soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta (2009) ..... 82**

### **4.2. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions ..... 85**

#### **1. Introduction ..... 88**

#### **2. Analytical techniques ..... 90**

##### **2.1. Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR) ..... 90**

2.1.1. Analytical conditions..... 90

2.1.2. Calibration procedure ..... 90

##### **2.2. Micro-Raman spectroscopy..... 91**

2.2.1. Analytical conditions..... 91

2.2.2. Calibration procedures..... 92

#### **3. Natural samples used for technical comparison..... 94**

#### **4. Results and discussion..... 96**

##### **4.1. Improvement of water quantification methods (FTIR, Raman external calibration and parameterisation)..... 96**

4.1.1. IR absorptivity coefficient of the 3500 cm<sup>-1</sup> band in depolymerised glasses 96

4.1.2 Matrix effect on Raman external calibration and molar scattering power of water ..... 100

4.1.3. Correction of matrix effect in Raman internal calibration by parameterisation procedure .....	105
<b>4.2. Quantification of water content dissolved in melt inclusions using FTIR and Raman spectroscopic methods.....</b>	<b>108</b>
4.2.1. Raman determination of H <sub>2</sub> O using external and internal parameterisation procedures.....	108
4.2.2. Comparison of water content determined by FTIR and micro-Raman spectroscopic methods.....	110
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>112</b>

## **Chapitre 5. Teneur et comportement de l'eau dans les liquides primaires tracés par les inclusions vitreuses : Le système de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien) .....119**

<b>5.1. Introduction.....</b>	<b>120</b>
<b>5.2. Contexte géologique et géochimique.....</b>	<b>122</b>
5.2.1. L'Arc Eolien.....	122
5.2.2. Vulcano .....	124
<b>5.3. Dépôts du cône de La Sommata .....</b>	<b>126</b>
<b>5.4. Méthodes analytiques .....</b>	<b>131</b>
5.4.1. Les roches totales .....	131
5.4.2. Les inclusions vitreuses et les olivines hôtes.....	134
<b>5.5. Méthodes expérimentales.....</b>	<b>145</b>

5.5.1. Expériences de chauffe sous platine .....	145
5.5.2. Expériences haute température à 1 atmosphère .....	146
<b>5.6. Minéralogie et géochimie des dépôts .....</b>	<b>150</b>
<b>5.7. Etude des inclusions vitreuses .....</b>	<b>152</b>
5.7.1. Composition des olivines hôtes.....	152
5.7.2. Caractéristiques des inclusions des olivines de La Sommata.....	153
5.7.3. Effet et correction de la cristallisation post-piégeage de l'olivine .....	154
5.7.4. Composition et taille des inclusions .....	157
5.7.5. Variations chimiques du magma tracées par les inclusions.....	159
<b>5.8. Discussion .....</b>	<b>168</b>
5.8.1. Signification des liquides piégés.....	168
5.8.2. Comportement des éléments volatils dans le système .....	170
<b>5.9. Conclusion .....</b>	<b>176</b>
 <b>Conclusions et perspectives .....</b>	 <b>179</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>185</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>193</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexe 1 : Article 3 .....</b>	<b>198</b>



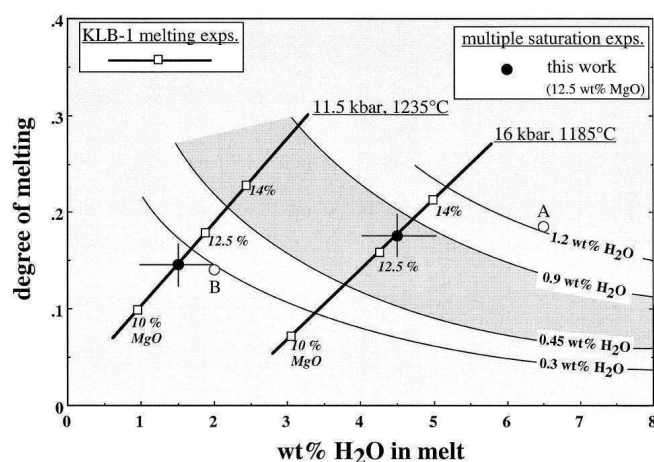
<b>Annexe 2 :</b>	<b>211</b>
<b>Annexe 3 :</b>	<b>216</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>219</b>



# **Chapitre 1**

## **Introduction générale**

L'eau, principale espèce volatile présente dans les magmas, joue un rôle primordial sur le comportement des liquides silicatés à tous les stades de leur évolution. Incorporée dans le manteau lors du recyclage de matériaux crustaux en contexte de subduction, l'addition d'eau abaisse la température de liquidus (e.g. Kushiro et al., 1968, Pichavant et al., 2002), augmente le taux de fusion du manteau (e.g. Stolper et Newman, 1994 ; Grove et al., 2006), la pression de fusion (e.g. Pichavant et al., 2002 ; Asimow et Langmuir, 2003) ou la production de liquide magmatique (Asimow et Langmuir, 2003) (Fig. 1.1).



**Figure 1.1.** Effet de la teneur en eau sur le taux de fusion de 3 liquides riches en MgO (10, 12,5 et 14 %pds) à 11 kbar, 1235°C et 16 kbar, 1185°C (Pichavant et al., 2002)

L'eau affecte également le taux de cristallisation des magmas en abaissant la température de solidus et influence à la fois les proportions respectives et l'ordre d'apparition des phases cristallines. A température constante, l'ajout d'eau dans un système basaltique peut inhiber la cristallisation du plagioclase et favoriser l'apparition de clinopyroxène/olivine dans les phases cristallines précoces (Gaetani et al., 1993 ; Sisson et Grove, 1993 ; Métrich et Rutherford, 1998).

La cristallisation des magmas induite par le dégazage de l'eau au cours de leur remontée vers la surface va affecter leurs propriétés rhéologiques, à savoir la viscosité (e.g. Richet et al., 1996 ; Whittington et al., 2000 ; Giordano et Dingwell, 2003 ; Giordano et al., 2008) et la densité (e.g. Ochs et Lange, 1999 ; Richet et al., 2000). On peut donc dire que l'incorporation d'eau dans les liquides magmatiques a une influence directe sur la mobilité de ces magmas au cours de leur transfert vers la surface.

De plus, l'exsolution progressive des constituants volatils dissous (principalement CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) lors de la remontée et la décompression des magmas provoque la nucléation, la

croissance et la coalescence de bulles de gaz. Ces phénomènes, qui sont également très dépendants de la viscosité, influencent la dynamique de remontée des magmas et leur éruptabilité (e.g. Sparks, 1978; Jaupart et Vergnolle, 1988 ; Tait et al., 1989 ; Vergnolle et Jaupart, 1990).

Les mécanismes de dissolution de l'eau dans les liquides magmatiques sont relativement complexes. Il est couramment admis que l'eau peut être dissoute dans les liquides silicatés sous deux spéciations :  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$  (e.g. Stolper, 1982 ; Silver et al., 1990). La proportion de ces spéciations va varier au sein d'un verre silicaté en fonction de sa teneur en eau totale. Ainsi, pour de faibles concentrations, l'eau va se dissoudre préférentiellement sous forme  $\text{OH}^-$ , alors qu'à l'inverse pour des fortes concentrations elle aura tendance à se dissoudre sous forme  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$  (Silver et al., 1990 ; Dixon et al., 1995).

Nous pouvons également souligner que les mécanismes de dissolution de l'eau vont varier en fonction de la composition chimique du liquide. Ainsi, pour des compositions évoluées (e.g. rhyolite, trachyte) le mécanisme de dissolution se fera sous la forme :



où l'eau va favoriser la formation de liaisons T-OH par rupture des liaisons du réseau silicaté en s'associant aux cations formateurs ( $T = \text{Si}, \text{Al}$ ) (Xue and Kanzaki, 2004 ; Mysen and Cody, 2005; Xue, 2009). En revanche, pour des compositions primaires (basalte, basanite) l'eau aura plutôt tendance à se dissoudre sous la forme :



où cette fois, l'eau favorisera la formation de liaison T-O-T en s'associant aux cations modificateurs de réseau ( $M = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Na}, \text{K}$ ) (Xue, 2009). Ces complexes mécanismes de diffusion vont ainsi également avoir une influence capitale sur le degré de polymérisation et sur les caractéristiques physico-chimiques des liquides silicatés.

Ainsi, l'étude de l'eau dissoute dans les liquides silicatés constitue une source de données capitale pour la compréhension et la modélisation des processus magmatiques.

Toutefois, la volatilité et la faible solubilité de cette espèce dans les liquides silicatés pour des pressions de surface rend difficile l'accès direct aux teneurs représentatives du système magmatique.

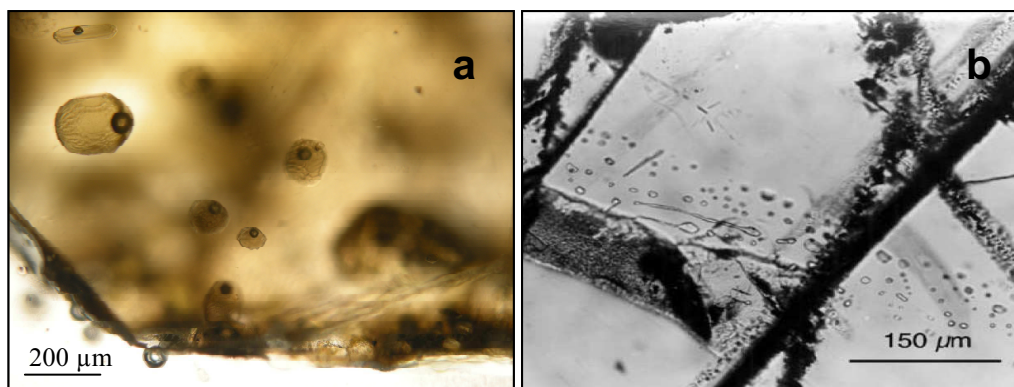
Il existe deux approches permettant de remonter aux concentrations en eau dissoute dans les liquides magmatiques : l'approche expérimentale et l'étude des inclusions vitreuses. Ces deux approches, bien que différentes dans leur conception, sont très complémentaires. L'approche expérimentale permet de reconstituer en laboratoire les équilibres de phases et conditions  $P$ ,  $T$ ,  $X$  d'un magma en profondeur et au cours de sa remontée (e.g. Pichavant et al., 2002 ; Larsen et Gardner, 2004). Les inclusions vitreuses offrent un accès direct aux teneurs en eau dans les liquides silicatés. Cette approche a été très largement exploitée (e.g. Sobolev et Chaussidon, 1996 ; Cervantes et Wallace, 2003a,b ; Métrich et al., 2004 ; Métrich et Wallace, 2008 ; Blundy et Cashman 2008). Les inclusions représentent un outil puissant pour l'analyse de l'eau dans les magmas sous réserve qu'elles soient représentatives du système dans lequel elles se sont formées.

## **Les inclusions vitreuses**

Une inclusion vitreuse est un petit volume de liquide silicaté piégé dans un minéral pendant ou après sa cristallisation. Elle peut être primaire ou secondaire (Roedder, 1984).

Une inclusion est dite primaire (Fig. 1.2a) lorsqu'elle est piégée pendant la croissance du minéral hôte. La formation de ces inclusions est associée à des variations de cinétique de croissance, à la présence de minéraux accessoires favorisant le piégeage du liquide ou à un phénomène de dissolution puis recristallisation du minéral (Clocchiatti, 1975 ; Roedder, 1984 ; Faure et Schiano, 2005). Les inclusions primaires se répartissent dans le minéral de façon aléatoire ou le long des plans de croissance et peuvent être considérées comme représentatives du liquide silicaté présent au moment de la cristallisation de celui-ci (Roedder, 1984 ; Sobolev, 1996).

Les inclusions secondaires (Fig. 1.2b) sont piégées après la formation du minéral hôte par l'intermédiaire de plans de fractures (Roedder, 1984 ; Schiano, 2003). Dans ce cas, elles sont alignées selon des directions qui recoupent les plans de croissances du minéral hôte voire de plusieurs minéraux. Elles n'ont donc pas de lien génétique direct avec leur minéral hôte.

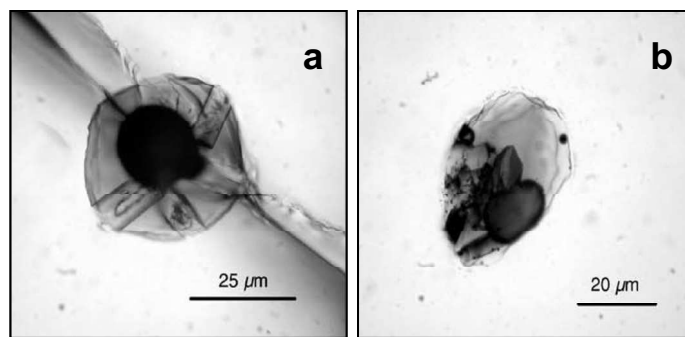


**Figure 1.2.** Photographies d'une population a) d'inclusions vitreuses primaires avec une bulle de retrait et b) d'inclusions secondaires piégées dans un minéral (Schiano, 2003).

Les inclusions primaires constituent un outil puissant pour caractériser le magma en profondeur. Leur analyse permet, tout d'abord, d'avoir accès à la composition des magmas primaires et aux processus de fusion permettant de les générer (e.g. Sobolev et Shimizu, 1993 ; Sobolev, 1996) et aux caractéristiques géochimiques des sources mantelliques (e.g. Sobolev, 1996 ; Schiano, 2003, Kent, 2008). Elles permettent d'avoir accès à la teneur et au comportement des éléments volatils dissous au cours de la remontée (e.g. Sisson et Layne, 1993 ; Métrich et al., 2001 ; Wallace, 2005 ; Spilliaert et al., 2006a ; Métrich et Wallace, 2008), ainsi qu'aux conditions de pression et de température au moment du piégeage (e.g. Blundy et Cashman, 2008 ; Métrich et Wallace, 2008).

De nombreuses études ont été consacrées aux inclusions primaires piégées dans les cristaux d'olivine traçant l'évolution du magma de la source à la surface dans un système basaltique. Toutefois, la composition de l'inclusion peut être affectée lors de son piégeage par l'effet de la croissance du minéral hôte (i.e. l'olivine) sur la composition du liquide à l'interface liquide / solide. Les modifications chimiques subies à cette interface (couche limite) résultent de la compétition entre la vitesse de diffusion des éléments au sein du liquide et la vitesse de cristallisation de l'olivine (Faure et Schiano, 2005 ; Baker, 2008). Des études expérimentales ont montré que la composition des inclusions vitreuses peut être significativement affectée lors d'une croissance rapide du minéral (olivines squelettiques ou dendritiques ;  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  cm.s<sup>-1</sup> ; Faure et Schiano, 2005) et pour des tailles allant jusqu'à 200 μm (Baker, 2008). Ces effets peuvent être tracés dans les inclusions par des rapports d'éléments incompatibles ayant des vitesses de diffusion différentes au sein des liquides silicatés (e.g. CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Faure et Schiano, 2005 ; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, Baker, 2008).

La composition chimique des inclusions peut être modifiée, après leur piégeage, soit par croissance épitaxiale du minéral hôte, soit par l'apparition de phases minérales appelées minéraux fils (Fig. 1.3a,b). Ces modifications post-piégeages de la composition des inclusions peuvent être corrigées par calcul (e.g. Danyushevsky et al., 2000 ; Toplis, 2005 ; Bouvier et al., 2008) ou par expériences de micro-thermométrie optique (e.g. Danyushevsky et al., 2000 ; Schiano, 2003). Ces expériences, menées sous platine chauffante, permettent de faire fondre toutes les phases cristallines formées dans l'inclusion et d'amener le système à sa température d'homogénéisation. Cette température correspond à celle de l'équilibre entre l'inclusion et son minéral et s'atteint par la disparition complète de la bulle de retrait.



**Figure 1.3.** Photographies d'inclusions ayant subi une cristallisation de minéraux fils post piégeage (Schiano, 2003).

Cependant, certaines études expérimentales ont montré que les inclusions vitreuses pouvaient subir une diminution de leur teneur en eau au cours de ces expériences hautes température à 1 atm, sous platines chauffantes (Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Danyushevsky et al., 2002 ; Hauri, 2002 ; Massare et al., 2002). Cette perte en eau peut se faire par dissociation de  $H_2O$  à haute température ( $H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$ ) et diffusion de  $H^+$  ou de  $H_2$  à travers le minéral hôte, en relation avec une différence de  $f_{H_2}$  entre l'inclusion et le milieu extérieur (Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Danyushevsky et al., 2002). Ce phénomène modifie alors les conditions d'oxydoréduction dans l'inclusion et peut s'accompagner de précipitation de globule de sulfure ou de magnétite selon la réaction :





ou pour des températures supérieures à celle de la stabilité de la magnétite :



Il a été alors démontré que pour des compositions basaltiques, la diminution des teneurs en eau dans les inclusions liée à ce processus est limitée à 1 %pds par la capacité du liquide à s'oxyder (Danyushevsky et al., 2002). De plus, Massare et al. (2002) ont démontré que certaines inclusions initialement riches en eau pouvaient, après expérimentation haute température à pression atmosphérique, devenir complètement anhydres. Dans ce cas, le processus invoqué est la migration d' $OH^-$  ou de  $H_2O$  moléculaire ( $H_2O_{mol}$ ), à travers l'olivine par l'intermédiaire de dislocations ou défauts affectant le minéral.

Une étude récente a montré que le processus inverse pouvait également se produire (Portnyagin et al., 2008) au cours d'expériences haute température à 2 kbar. Les auteurs ont montré que des inclusions pauvres en eau (~0,5 %pds) placées dans un liquide basaltique hydraté à 3 %pds pouvaient, après avoir été maintenues à haute température pendant 48 h, s'enrichir en eau jusqu'à 2,5 %pds. Cet enrichissement en eau dans l'inclusion serait expliqué par la migration de  $H_2O_{mol}$  à travers les dislocations et défauts de l'olivine afin de se rééquilibrer avec le liquide extérieur.

Un des moyens de tracer les variations de la teneur en eau dissoute dans les inclusions est la mesure du  $\delta D$  dans l'inclusion (Hauri, 2002). Lorsque la perte en eau est liée à une diffusion de  $H_2$  ou  $H^+$ , ceci entraîne une augmentation anormale du rapport isotopique D/H à cause de la plus grande mobilité de  $H^+/H_2$  par rapport à D. Les variations de  $\delta D$  sont alors particulièrement sensibles dans ce cas et peuvent varier de -80 à +80 voir +150 ‰ pour une diminution de la teneur en eau de 0,25 %pds, comme cela a été démontré expérimentalement sur des inclusions basaltiques d'Hawaii (Hauri, 2002). En revanche, lors d'une migration et perte d' $OH^-$  ou  $H_2O_{mol}$  le fractionnement isotopique est moins fort.

Dans les systèmes naturels, les inclusions vitreuses ont des tailles variables, allant de quelques  $\mu m$  à plus de 100  $\mu m$ . Pour déterminer la teneur en eau dans les inclusions vitreuses, il est donc nécessaire d'utiliser une méthode permettant une analyse ponctuelle, rapide et fiable.

## **Détermination de la concentration en eau dissoute dans les inclusions.**

L'analyse de l'eau dissoute dans les inclusions vitreuses nécessite l'utilisation de méthodes non destructives, avec une forte résolution spatiale. Les techniques d'analyse les plus couramment utilisées sont la microsonde ionique (SIMS) et la micro-spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). Ces méthodes ont été développées au cours des trente dernières années (e.g. SIMS : Deloule et al., 1995 ; Hauri et al., 2002 ; e.g. FTIR : Stolper, 1982 ; Newman et al., 1986 ; King et al., 2002; Mandeville et al., 2002) et ont été largement utilisées sur les inclusions vitreuses (e.g. SIMS : Hauri, 2002 ; Suh et al., 2008 ; e.g. FTIR : Cervantes et Wallace, 2003a,b ; Davis et al., 2003 ; Métrich et al., 2004). Récemment, l'efficacité de ces deux méthodes a été étudiée au cours d'analyses comparatives réalisées sur verres hydratés (Hauri et al., 2002) ou sur des inclusions vitreuses (Suh et al., 2008). Le SIMS permet des acquisitions multi-élémentaires. Les techniques de spectroscopie vibrationnelle, plus faciles d'accès, permettent d'obtenir une large base de données sur des objets de petites dimensions.

Le FTIR est une méthode non destructive, avec une résolution spatiale de  $\sim 100 \mu\text{m}^2$ , qui permet d'avoir accès, simultanément, à la concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  dans des échantillons solides ou liquides, et de déterminer leurs spéciations ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_{2\text{mol}}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ...). Cette méthode, basée sur l'analyse du signal transmis nécessite la préparation d'échantillons double polis, ce qui limite l'acquisition de données au sein d'inclusions de taille réduite ( $< 50 \mu\text{m}$ ). Afin de résoudre ce problème, l'analyse du signal réfléchi a été récemment exploitée (Hervig et al., 2003 ; King et al., 2005), mais nécessite encore de nombreux développements et se limite à des teneurs en eau élevées. La possibilité d'analyser des inclusions vitreuses (non exposées) à travers le cristal d'olivine a été également proposée (Nichols et Wysoczanski, 2007), mais paraît limitée par l'estimation de l'épaisseur de l'inclusion et les hétérogénéités de composition pouvant affecter les cristaux d'olivine. L'analyse du signal transmis permet la détermination de la teneur en eau grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$C_x = Abs \times M_x / d \times \rho \cdot \epsilon \quad (1.5)$$

où  $C_x$  est la concentration de l'espèce  $x$  dissoute dans l'échantillon en %pds, Abs est l'intensité de la bande relative à l'espèce  $x$ ,  $M_x$  est la masse molaire de l'espèce dosée (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon (en cm),  $\rho$  est la densité du liquide et  $\epsilon$  la valeur du coefficient d'absorption molaire (en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Il est à noter que la loi de Beer-Lambert est applicable pour des valeurs d'absorbance inférieures à 1. Ainsi, la relation inversement proportionnelle entre la concentration de l'espèce dosée et l'épaisseur de l'échantillon limite également les analyses dans les inclusions vitreuses. En effet, ceci implique que plus un échantillon est riche en eau (par exemple) et plus il devra être réduit au cours du double polissage à une épaisseur fine. La précision de la détermination de la teneur en eau est fortement affectée par l'erreur faite sur la mesure de l'épaisseur de l'échantillon, par l'effet de composition affectant la valeur du coefficient d'absorption molaire et par l'impossibilité d'avoir directement accès à la valeur de la densité d'une inclusion (Agrinier et Jendrzewski, 2000).

La micro-spectroscopie Raman dont le développement est assez récent, du moins en ce qui concerne l'analyse quantitative de l'eau, est une méthode non destructive prometteuse du fait de sa forte résolution spatiale (spot de 1-2  $\mu\text{m}$ ) avec des temps d'acquisition rapide (de l'ordre de la minute) et ne nécessitant la préparation que d'une seule face polie. Son potentiel à déterminer la teneur en eau dissoute dans les liquides silicatés a été proposée pour la première fois il y a près de 30 ans (Galeener et Mikkelsen, 1981). Toutefois, le développement du FTIR au cours des années 80 et 90 et celui des Lasers justifient le fait que les analyses quantitatives en eau par spectroscopie Raman sont devenues conséquentes seulement au cours de ces dernières années (Thomas, 2000 ; Arredondo et Rossman, 2002 ; Chabiron et al., 2004 ; Zajacz et al., 2005 ; Behrens et al., 2006 ; Di Muro et al., 2006a,b ; Thomas et al., 2006 ; Severs et al., 2007 ; Thomas et al., 2008a,b). En effet, Thomas (2000) a remis d'actualité le potentiel de cette méthode pour l'analyse des verres acides (rhyolites) en mettant en évidence une relation de la forme :

$$I_{H_2O_T} = a \times C_{H_2O_{\text{éch}}} \quad (1.6)$$

où  $I_{H_2O_T}$  représente l'intensité de la bande  $H_2O_T$  ( $OH + H_2O_{\text{mol}}$ ;  $3550 \text{ cm}^{-1}$ ; Stolper, 1982 ; Mysen et al., 1997) et  $C_{H_2O_{\text{éch}}}$  la concentration en eau de l'échantillon en %pds. Cette méthode, appelée calibration externe, consiste à déterminer la valeur de la pente de calibration

(a) par la mesure de  $I_{H_2OT}$  sur une série de verres standards. Bien qu'étant supposée peu dépendante de la composition, cette méthode est extrêmement influencée par les conditions analytiques (puissance du laser, temps d'analyse, focalisation ...). Par exemple, l'intensité absolue du signal Raman mesurée peut varier en profondeur en fonction des propriétés du verre analysé (verre noir ou transparent). Ainsi, une erreur de focalisation peut engendrer une variation significative de l'intensité de la bande de  $H_2O_T$  par rapport à sa valeur réelle. Afin de réduire cette forte dépendance, une seconde méthode a été proposée. Celle-ci, appelée calibration interne, est basée sur la normalisation de  $I_{H_2OT}$  par l'intensité des bandes principales du réseau silicaté (LF: Low Frequency ; HF: High Frequency) (e.g. Thomas, 2000 ; Chabiron et al., 2004 ; Behrens et al., 2006 ; Di Muro et al., 2006a,b). Schématiquement, la bande LF (490-570  $cm^{-1}$ ) est le résultat des vibrations des liaisons T-O° alors que la bande HF (850-1200  $cm^{-1}$ ) celui des vibrations es liaisons T-O°, où T représente les cations constituant les tétraèdres du réseau (Si, Al, Fe, P), O° les atomes d'oxygène pontant et O° les atomes d'oxygène non-pontant (e.g. McMillan, 1984 ; Wang et al., 1995 ; Sharma et al., 1997 ; Mysen, 1999). Cette méthode s'appuie alors sur la relation :

$$\frac{I_{H_2OT}}{I_{LF}} = b \times C_{H_2Oéch} \quad (1.7)$$

ou

$$\frac{I_{H_2OT}}{I_{HF}} = c \times C_{H_2Oéch} \quad (1.8)$$

où  $I_{LF}$  et  $I_{HF}$  représentent les intensités respectives des bandes principales LF et HF du réseau silicaté. Toutefois, faisant intervenir ce type de bandes, cette calibration interne est alors extrêmement dépendante de la composition (e.g. Behrens et al., 2006 ; Di Muro et al., 2006a,b).

L'influence de la composition sur les spectres Raman a tout d'abord été constatée sur des compositions évoluées (rhyolite, andésite, phonolite, trachyte) (Thomas, 2000 ; Chabiron et al., 2004 ; Di Muro et al., 2006a) puis étendue aux compositions basaltiques (Behrens et al., 2006 ; Zajacz et al., 2005 ; Thomas et al., 2008a). Cette influence, directement liée au degré de polymérisation, à l'état d'oxydation et à la teneur en eau des liquides n'a toutefois pas encore été parfaitement identifiée et contrainte pour des compositions mafiques (e.g. basalte, basanite). Pour l'étude de l'eau dissoute dans les inclusions vitreuses représentatives de composition primaire, il est donc important de comprendre et de quantifier les différents effets

de matrices (effet de la structure silicatée) pouvant affecter la procédure analytique afin d'établir des bases de données de concentrations en eau fiables et précises.

## **Objectifs de la thèse**

L'objectif premier de cette thèse est d'étudier l'eau dissoute dans les magmas basaltiques à basanitiques par le biais des inclusions vitreuses piégées dans les cristaux d'olivines. Pour ce faire nous avons développé la micro-spectroscopie Raman. Sa forte résolution spatiale, la simplicité de son mode préparatoire (une seule face de l'échantillon polie), couplés à des temps d'acquisition rapides en font une technique idéale pour l'analyse de l'eau dissoute dans les inclusions vitreuses. Cependant, ce type d'analyse est encore en cours de développement, notamment en ce qui concerne l'influence du degré de polymérisation sur les procédures analytiques, surtout pour des compositions mafiques représentatives de liquides primaires.

En ce sens, ce travail est d'abord orienté vers un long développement de cette technique où nous avons étudié, sur une série de verres standards couvrant une large gamme de produit (de rhyolite à téphrite), l'influence de la composition chimique, de l'état d'oxydation et de la teneur en eau dissoute des liquides silicatés sur la morphologie des spectres Raman et donc sur les procédures analytiques.

Ce développement nous a ensuite conduit à appliquer la spectroscopie Raman sur des inclusions vitreuses trachy-andésitiques (Tanna, Vanuatu), basaltiques (Stromboli, Arc Eolien) et basanitiques (La Sommata, Vulcano, Arc Eolien) afin d'étudier la fiabilité de la technique sur des compositions naturelles mafiques. Cette fiabilité a également été étudiée à travers une étude comparative avec le FTIR.

Nous avons largement mis à profit ces développements techniques pour l'étude de l'eau dans les inclusions vitreuses, en particulier celles piégées dans les olivines des produits de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien, Italie). Ces échantillons constituent un exemple typique de magma primaire en contexte de subduction (Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2001). Les données en eau ainsi obtenues par spectroscopie Raman (teneurs et profils) ont été couplées aux analyses en éléments majeurs et volatils ( $\text{CO}_2$ , S, Cl) dans les inclusions vitreuses et leur minéral hôte à l'état naturel ou soumis à des expériences haute température.

Ces expériences nous ont conduits à discuter la signification de la teneur en eau enregistrée par les inclusions vitreuses dans un cadre structural et minéralogique parfaitement contraint.

Ce travail de thèse est présenté sous la forme de 4 parties principales.

La première partie présente les différentes techniques expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette étude. Les protocoles expérimentaux et la préparation des échantillons y sont détaillés.

La seconde est consacrée aux développements de la micro-spectroscopie Raman. Les influences de la composition, de l'état d'oxydation et de la teneur en eau des échantillons sur la morphologie des spectres Raman y sont étudiées. Ce chapitre est présenté sous forme d'un article publié à *Geochimica et Cosmochimica Acta* et appuyé par un second article publié à *Chemical Geology*. Ce second article, basé uniquement sur l'étude de l'état d'oxydation des verres, a été reporté dans l'annexe 1.

La troisième partie est focalisée sur la détermination de la teneur en eau dissoute dans des inclusions vitreuses de composition intermédiaire (tachy-andésite) à mafique (basalte à basanite) par micro-spectroscopie Raman et FTIR. L'influence de la composition sur l'intensité mesurée de la bande  $\text{H}_2\text{O}_T$  des spectres Raman et sur la détermination du coefficient d'absorptivité molaire de la loi de Beer-Lambert est présentée. Ce chapitre fait l'objet d'un papier soumis en Août 2009 à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Enfin, la quatrième partie présente l'étude de l'eau dans les inclusions primaires piégées dans les olivines des produits de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien, Italie). Ces données, couplées à une étude géochimique (éléments majeurs et volatils) des inclusions et de leur minéral hôte nous ont permis d'étudier la représentativité du liquide de ces inclusions et les implications possibles sur les magmas calciques générés en contexte de subduction.

# **Chapitre 2**

## **Techniques expérimentales et analytiques**

Ce chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette thèse. Nous présenterons ainsi les techniques expérimentales ayant permis de synthétiser des verres standards hydratés de composition basanitique ou d'homogénéiser les inclusions vitreuses de La Sommata. Nous présenterons également les différentes techniques analytiques ayant permis la caractérisation de nos différents produits (inclusions, verres, minéraux). Les principes et méthodes de la microsonde électronique (éléments majeurs + S, Cl, P), de la spectroscopie Raman et infrarouge (H<sub>2</sub>O) ainsi que de la microsonde nucléaire (CO<sub>2</sub>) seront ainsi décrits.

Par la suite seront présentées des analyses d'éléments majeurs et traces réalisées sur roches totales par ICP-AES, ICP-OES et ICP-MS, des mesures de  $\delta D$  sur inclusions effectuées par sonde ionique ainsi que des expériences de chauffe à 1 atm en four vertical sur des olivines naturelles de La Sommata. Toutefois, les principes et méthodes ne seront pas détaillés dans ce chapitre car les analyses et expériences ont été réalisées en collaboration avec d'autres laboratoires (CRPG, Nancy ; LMV, Clermont Ferrand). Les conditions analytiques seront présentées dans les chapitres concernés ultérieurement.

## **2.1. Techniques expérimentales**

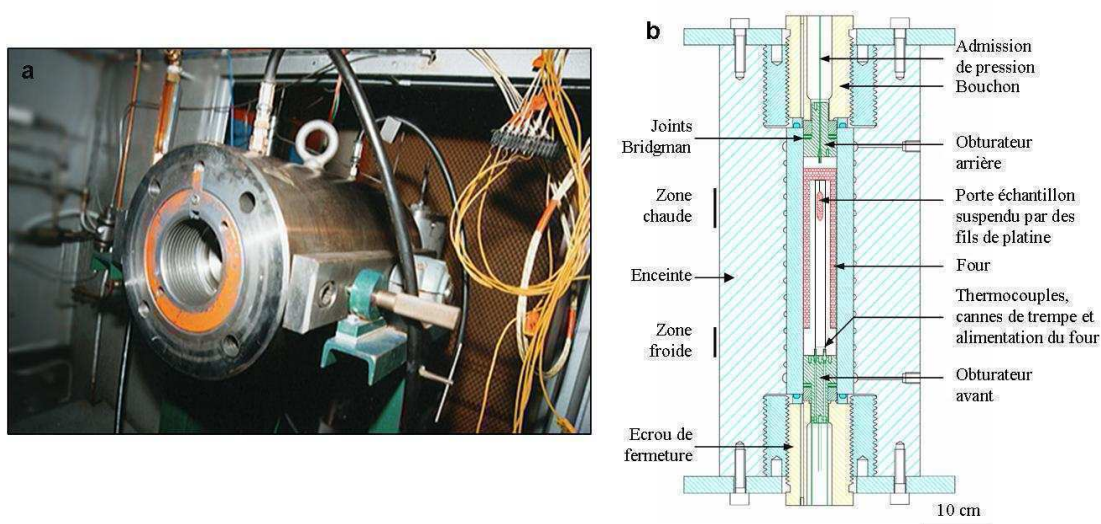
### **2.1.1. Autoclave à chauffage interne à trempe rapide**

La synthèse d'une série de verres standards hydratés de composition basanitique a été réalisée dans un autoclave à chauffage interne et trempe rapide (Holloway et al., 1992) à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) (Fig. 2.1a). L'autoclave à chauffage interne nous a permis d'amener les échantillons à une température de 1200°C, pour des pressions comprises entre 0,5 et 2 kbar et en condition oxydante ( $\Delta NNO = [\log f_{O_2 \text{ échantillon}} - \log f_{O_2 \text{ NiO-NiO Tampon}}] = +2$ ).

L'autoclave à chauffage interne est constitué de deux cylindres en acier emboîtés entre lesquels passe un système de refroidissement à eau. Ces cylindres sont fermés par deux obturateurs (avant et arrière) à chaque extrémité. Ces derniers permettent l'étanchéité du système et sont munis de conduits étanches permettant le passage des électrodes, l'alimentation du four et l'apport de gaz dans le système. Ainsi, l'obturateur arrière possède un passage pour l'alimentation en gaz alors que l'obturateur avant possède 6 passages



étanches pour les thermocouples (2), les alimentations du four (2) ainsi que les alimentations des cannes de trempe (2). Cette configuration est schématisée dans la figure 2.1b.



**Figure 2.1.** a) Photographie d'une autoclave à chauffage interne ouverte (sans four ni obturateur avant) de l'ISTO avec b) un schéma explicatif relativement détaillé et modifié issu de Champallier, 2005.

Dans nos expériences, l'autoclave est mis sous pression d'Argon (Ar). La pression d'expérimentation est obtenue en pressurant l'autoclave à 50 % de la valeur désirée. Le gaz se dilatant avec la chaleur, la montée en température permet d'atteindre la pression finale voulue. Afin d'assurer l'étanchéité de l'autoclave au cours de la mise en pression, celle-ci est scellée par des joints de type Bridgman (alternance téflon / caoutchouc / téflon). Cette configuration est optimale jusqu'à des pressions de 4 kbar au-delà desquelles le téflon flue et peut générer des fuites (Champallier, 2005).

La cellule sous pression est constituée d'un four et d'un système de trempe rapide. Le four utilisé est constitué de deux enroulements de fils de molybdène (Mo) en double spirale. Deux thermocouples Pt-Pt<sub>90</sub>Th<sub>10</sub> et deux résistances, ajustables indépendamment l'une de l'autre, sont placés en haut et en bas de la zone chaude. Ceci permet de contrôler la température et de minimiser le gradient thermique à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Le porte échantillon est relié aux cannes de trempe par des fils de platine (Pt). La trempe s'effectue en coupant l'alimentation du four et en envoyant simultanément un courant

électrique dans les cannes de trempes faisant fondre les fils de Pt. Le porte échantillon tombe dans la zone froide de l'autoclave assurant, ainsi une trempe de plusieurs centaines de degrés par seconde. Lors de la trempe, un léger saut de pression est observé car la densité d'Ar est plus forte dans la zone froide. Ce saut de pression permet de s'assurer de la chute de l'échantillon dans la partie froide du four.

Pour ces expériences, le produit de départ est un morceau de lave de La Sommata réduit en poudre. 60 mg de cette poudre sont ensuite placés dans un tube d'Au<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> de 2,5 cm de long. Ce tube, préalablement lavé par un mélange H<sub>2</sub>O-HCl puis séché à l'étuve, a été fermé à une extrémité par soudure à l'arc électrique. Une quantité d'eau distillée déterminée (de 0,5 à 3 mg) y est ajoutée à la seringue dans des proportions voisines des teneurs en eau désirées en fin d'expérience. Les proportions de chaque phase sont contrôlées par des pesées successives (capsules vides, après ajout de la poudre, après ajout de l'eau distillée). La seconde extrémité du tube est alors soudée afin de former une capsule étanche.

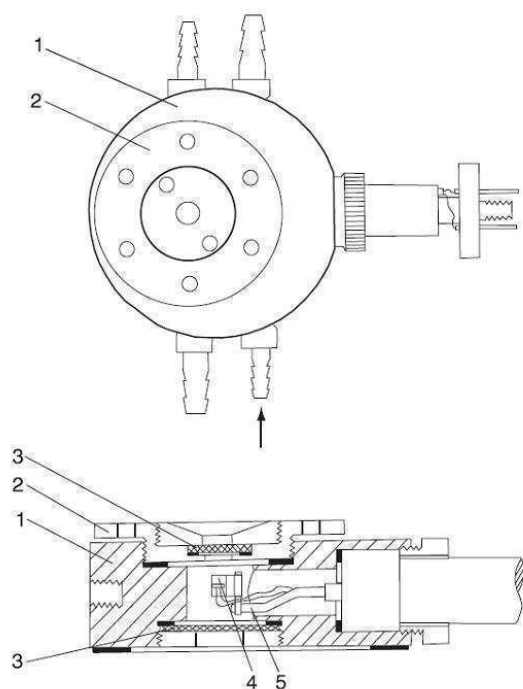
Au cours de cette soudure, une perte en eau par évaporation peut se produire au sein de la capsule. Cette perte est contrôlée par la comparaison du poids de la capsule avant et après la soudure. Afin de s'assurer de la qualité des soudures et donc de l'étanchéité de la capsule, celle-ci est plongée dans un bain d'huile de silicone chaude afin d'observer la formation d'éventuelles bulles d'air. La capsule est ensuite nettoyée et séchée à l'étuve.

Une série de capsules est préparée pour chaque verre standard à des degrés d'hydratation différents.

### **2.1.2. Platine chauffante de type Vernadsky**

La platine chauffante de type Vernadsky a été utilisée afin de réaliser des expériences d'homogénéisation sur les inclusions vitreuses piégées dans les olivines de La Sommata. Ces expériences ont été menées au laboratoire Pierre Süe (LPS) au CEA de Saclay. L'appareil est présenté de façon schématique dans la figure 2.2. La platine est équipée d'un four en Pt placé sous un flux d'Helium (He) purifié. L'Helium est choisi pour sa très forte conductivité thermique qui améliore sensiblement la vitesse de trempe ( $500^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ ; Massare et al., 2002). La fugacité d'oxygène est contrôlée par une sonde de zircon qui donne une valeur de courant de -700mV correspondant à une fugacité de  $10^{-9}$  atm à  $1200^{\circ}\text{C}$  (Massare et al., 2002). La constance du courant mesuré nous permet également de contrôler l'étanchéité de la platine chauffante. La température est mesurée par un thermocouple Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> et calibrée grâce aux

points de fusion de Ag (961 °C) et de Au (1063 °C) placés sur l'échantillon. Les cristaux d'olivines double-polis, d'une taille de 2 mm et d'une épaisseur de 700 µm, sont placés sur un support en saphir de 2,5 mm de diamètre.



**Figure 2.2.** Représentation schématique d'une platine chauffante de type Vernadsky vue a) de dessus et b) de profil.

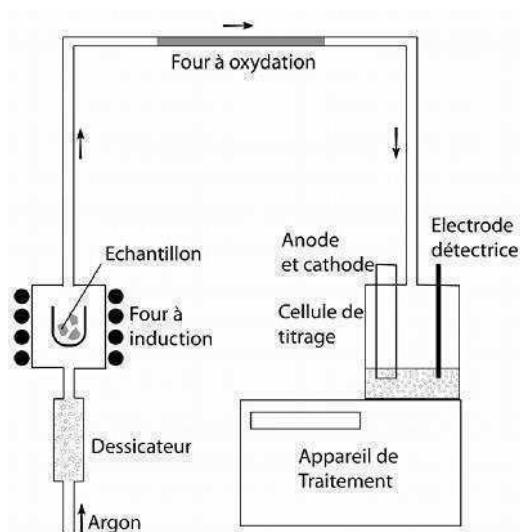
1 : Four en Pt purgé à l'He et refroidi à l'eau ;  
2 : Cloche vissée ; 3 : Fenêtre optique en saphir ; 4 : Support d'échantillon en saphir connecté à 2 thermocouples Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> ; 5 : Electrode. Schéma issu de Schiano, 2003.

Durant l'expérience, la montée en température se fait d'abord rapidement (5 min ; 3 °C.s<sup>-1</sup>) jusqu'au point de fusion de Ag, puis plus lentement (5 min ; 0,3 °C.s<sup>-1</sup>) jusqu'au point de fusion de Au et enfin jusqu'à la disparition complète de la bulle de retrait. Dans chaque expérience, la disparition de la bulle a pu être observée. Ceci signifie que l'inclusion a bien été homogénéisée et qu'il s'agit d'une bulle de retrait formée après le piégeage de l'inclusion et non due à une sursaturation du liquide au moment du piégeage. Une fois la température d'homogénéisation (T<sub>hom</sub>) atteinte, le système est maintenu pendant 5 min pour lui permettre de s'homogénéiser tout en limitant les possibles pertes en eau avant d'être trempé. La durée totale de l'expérience est donc de 20 minutes. La platine est couplée à un microscope optique afin de contrôler à travers une fenêtre de saphir que l'inclusion ne subit pas de dégâts irréversibles au cours de la montée en température (éclatement, fissuration ...).

## 2.2. Techniques analytiques

### 2.2.1. Analyse de l'eau par une méthode d'analyse globale : la Titration Karl Fisher (KFT)

La Titration Karl-Fisher (KFT) est une technique d'analyse globale permettant de déterminer la teneur en eau dissoute dans des échantillons tels que des verres silicatés (Westrich, 1987). C'est une méthode destructive, mais qui ne nécessite pas de calibration préalable à chaque détermination. La mesure se fait sur de faibles quantités de matériels, entre 5 et 15 mg en fonction de la teneur en eau. Dans le cadre de ce travail, des mesures KFT ont été réalisées à l'ISTO sur les verres expérimentaux précédemment hydratés en autoclave à chauffage interne et à trempe rapide. L'appareillage utilisé, de type coulomètre KF DL37 (Mettler) est schématisé dans la figure 2.3.



**Figure 2.3.** Schéma simplifié du montage de Titration Karl-Fisher issu de Poussineau, 2005.

Les morceaux de verre silicaté à analyser sont placés dans une étuve afin de limiter toute contamination d'eau sur l'échantillon. Quelques fragments de verre, préalablement pesés (pour une masse totale d'environ 10mg), sont introduits dans un creuset en Pt, lui-même placé dans le four à induction, et porté à une température de 1250°C. La fusion de l'échantillon se fait en présence d'un flux d'Ar pur, préalablement séché dans le dessiccateur.

Ce flux d'Argon sert de vecteur à l'eau extraite de l'échantillon qui est transportée à travers la colonne d'extraction. L'eau extraite traverse un four d'oxydation porté à 150°C. L'eau pouvant se dissocier à haute température en hydrogène et en oxygène, une réaction d'oxydation est alors nécessaire pour retransformer l'hydrogène en eau. Dans la cellule de titrage, la détermination de la teneur en eau se fait par coulométrie basée sur la réaction de l'eau avec l'iode :



L'iode est présent dans la solution de départ sous forme d'ion iodure (I<sup>-</sup>) et va produire I<sub>2</sub> par oxydation au niveau de l'anode. I<sub>2</sub> ainsi produit réagit avec l'eau entrant dans la cellule de titrage suivant la réaction (2.1). La quantité de courant nécessaire à cette réaction, directement dépendante de la concentration en eau de l'échantillon, est alors mesurée et est proportionnelle à la masse de l'échantillon introduite. La précision analytique est de l'ordre de 0,1 %pds. Sur 20 minutes d'analyse, les 10 premières sont consacrées au séchage de la colonne d'extraction pour éviter toute contamination atmosphérique. Les 10 minutes suivantes sont consacrées à l'analyse de l'eau de nos échantillons. Deux analyses ont été réalisées pour chaque capsule de verre hydraté.

### **2.2.2. Analyses ponctuelles**

La caractérisation de la composition chimique (éléments majeurs + volatils) des inclusions vitreuses, de leurs minéraux hôtes et des verres standards a été réalisée grâce à des méthodes analytiques ponctuelles. Nous avons utilisé pour cela 4 techniques : la microsonde électronique (majeurs + S, Cl), la microsonde nucléaire (CO<sub>2</sub>) et les techniques de microspectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman (H<sub>2</sub>O). La préparation des échantillons pour ces techniques sera d'abord présentée avant d'aborder les principes de chaque méthode et les conditions analytiques associées.

#### **Préparation des échantillons**

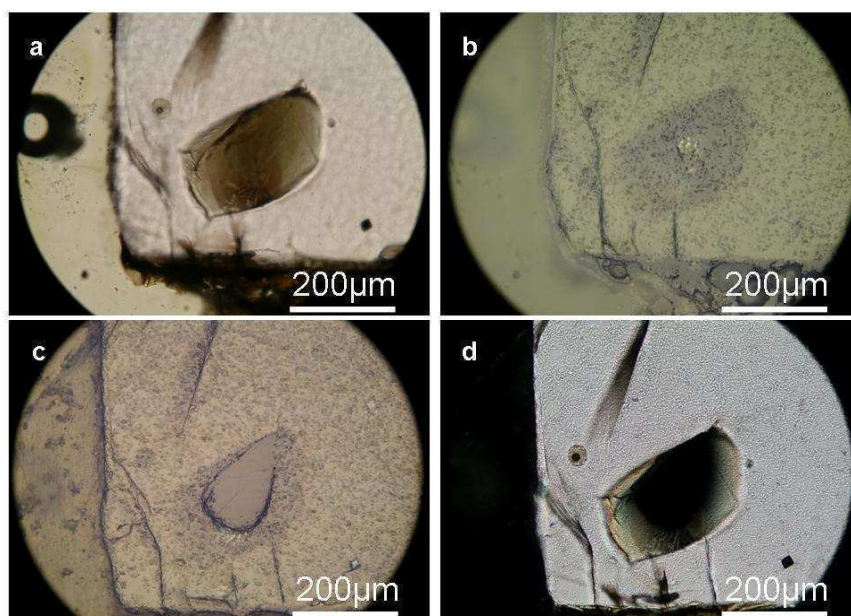
Pour les échantillons naturels, nous avons effectué un tamisage et sélectionné les produits de la fraction 1-2 mm. Cette fraction a été choisie car nous y trouvons des cristaux

d'olivine automorphes et surtout non fracturés, contrairement à la fraction inférieure (0,5-1 mm). Un tri à la loupe binoculaire a alors permis de séparer ces cristaux d'olivines.

Dans le cas des verres standards hydratés, après les avoir sortis de leur capsule, un contrôle au microscope optique a été nécessaire afin de vérifier l'efficacité de la trempe lors des expériences de synthèse en autoclave.

Les procédures analytiques ponctuelles utilisées au cours de ce travail nécessitent toutes le polissage préalable des échantillons afin de préparer une surface plane d'analyse et, dans le cas des inclusions vitreuses, d'apporter l'échantillon à l'affleurement. Pour ce faire, les échantillons naturels et synthétiques sont d'abord placés dans la résine EPOXY au centre d'une pastille de 4 cm de diamètre afin d'assurer de leur stabilité pendant le polissage. Le polissage, bien que très simple dans son concept, est une étape critique de la préparation. Si celle-ci n'est pas réalisée avec précaution, des reliefs entre l'inclusion et son minéral ou entre le minéral et la résine peuvent se former, pouvant alors considérablement perturber les analyses.

Le polissage des échantillons se fait à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium à granulométrie décroissante (46  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ ) puis affiné avec de la poudre d'alumine (3 et 0,3  $\mu\text{m}$ ) disposée sur un tapis. A chaque changement de granulométrie de polissage, l'échantillon est placé dans un bac à ultrasons afin d'en nettoyer la surface de dépôts résiduels éventuels. Dans le cas des inclusions, nous procédons à une surveillance régulière au microscope optique afin de voir si l'inclusion affleure ou non (Fig. 2.4). On observe ceci en lumière réfléchie car, sous cet éclairage, l'inclusion approchant de la surface apparaît floue (Fig. 2.4b) alors que mise à l'affleurement, son pouvoir réflecteur (teinte grisée) permettra de la distinguer de l'olivine (Fig. 2.4c). Ceci nécessite une grande attention car un polissage trop rapide ou trop long peut entraîner une perte de l'inclusion.



**Figure 2.4.** Photographie au microscope optique d'une même inclusion à différentes étapes du polissage. Ces photographies ont été réalisées en lumière a) transmise b), c) réfléchie et d) en lumière transmise polarisée.

Pour la spectroscopie infrarouge, la préparation de deux faces polies parallèles doit être réalisée. Cette procédure est extrêmement délicate car les échantillons sont parfois réduits à des épaisseurs infimes (20  $\mu\text{m}$ ). La surveillance sous microscope optique peut se faire cette fois par lumière transmise polarisée. Les verres silicatés étant isotropes, la zone où l'inclusion sera à l'affleurement de part et d'autre de l'olivine sera opaque (Fig. 2.4d).

#### **Caractérisation géochimique des éléments majeurs et volatils (S et Cl) par microsonde électronique.**

La microsonde électronique est une méthode d'analyse ponctuelle permettant la détermination de la composition d'un échantillon solide en éléments majeurs et volatils (S, Cl, F). Cette méthode s'appuie sur l'émission d'un faisceau d'électrons produits par le filament de Tungstène (chauffé à 2700°K) du canon à électrons, accéléré par un champ magnétique puis focalisé sur l'échantillon par un système de lentilles électromagnétiques. L'échantillon, placé sous vide, est alors bombardé et en réponse à cette excitation, va émettre des rayons X. L'intensité de ce rayonnement est alors mesurée par un détecteur à flux de gaz après avoir été

diffracté sur un cristal monochromateur à orientation variable. La longueur d'onde du faisceau de rayon X émis par l'échantillon est alors déduite de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d(hkl)\sin\theta \quad (2.2)$$

où  $n$  est un nombre entier,  $\lambda$  est la longueur du faisceau de rayon X,  $d(hkl)$  la distance interréticulaire du cristal analyseur (Å) et  $\theta$  l'angle entre le faisceau émergent à la surface du cristal monochromateur. Chaque cristal analyseur est conçu pour la mesure sur une gamme de longueur d'onde donnée. Ainsi les éléments légers (Si, Al, Na, Mg) sont mesurés sur TAP avec un  $2d(hkl)$  de 25,9 Å, Ca, K, P, S, Cl sont mesurés sur PET avec un  $2d(hkl)$  de 8,74 Å et les éléments lourds (Ti, Fe, Mn) sont mesurés sur LIF avec un  $2d(hkl)$  de 4,02 Å.

Toutes nos analyses ont été réalisées sur les microsondes électroniques CAMECA SX 50 et SX 100 du service Camparis de Jussieu à Paris. Chaque échantillon est métallisé au carbone sur une épaisseur de 100 nm afin d'assurer l'écoulement des charges. Les analyses en éléments majeurs des inclusions vitreuses et des verres standards ont été réalisées sur la microsonde électronique CAMECA SX 100. Nous avons utilisé un faisceau de 5 µm de diamètre, un courant de 10nA et des temps de comptage de 10s pour SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O et 20s pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, FeO, TiO<sub>2</sub>, MgO. 3 à 5 analyses ont été réalisées sur chaque inclusion et 15 à 20 mesures sur chaque verre standard afin de tester leur homogénéité et d'obtenir une valeur moyenne représentative de l'échantillon. Sur certaines inclusions, des traversées ont été réalisées avec des pas supérieurs à 5 µm (entre 6 et 8 µm) afin de réaliser des profils de concentrations. La reproductibilité des mesures a été contrôlée par l'intermédiaire des verres standards Alv981-R23, CFA 47 (Tab. 2.1) et les incertitudes analytiques sont de l'ordre de 1% pour SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO<sub>t</sub> et CaO, 2% pour Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O, 15% pour TiO<sub>2</sub>.



**Tableau 2.1. Compositions des verres standards utilisés pour les analyses de microsonde électronique en éléments majeurs**

	Alv981-R23 <sup>b</sup>	VG2 <sup>c</sup>	CFA 47 <sup>d</sup>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,53	50,81	61,23
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,27	1,85	0,42
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,58	14,06	18,53
<b>FeO<sup>a</sup></b>	8,42	11,84	2,65
<b>MnO</b>	0,14	0,22	0,18
<b>MgO</b>	8,68	6,71	0,42
<b>CaO</b>	11,81	11,12	1,84
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,88	2,62	5,37
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,05	0,19	7,98
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06	n.d.	n.d.
<b>S</b>	1110 <sup>e</sup>	1450 <sup>f</sup>	n.d.
<b>Cl</b>	n.d.	300 <sup>f</sup>	4800
<b>Total</b>	99,53	99,59	99,1

*Les teneurs des éléments majeurs sont exprimées en %pds.*

*Les teneurs de S et Cl sont exprimées en ppm (µg/g).*

<sup>a</sup> : Tout le Fer est exprimé en FeII.

<sup>b</sup> : Métrich et Clocchiatti, 1989.

<sup>c</sup> : Jarosewich et al., 1979.

<sup>d</sup> : Métrich et al., 1991.

<sup>e</sup> : Métrich et Clocchiatti, 1996.

<sup>f</sup> : Métrich et al., 2001.

Les analyses en S, Cl et P des inclusions ont été effectuées sur la microsonde électronique CAMECA SX 50 avec un faisceau de 10 µm de diamètre, un courant de 30nA et des temps de comptage de 100s pour chaque élément. 3 analyses ont été effectuées par inclusion. La reproductibilité des mesures a été contrôlée par l'intermédiaire des verres standards Alv981-R23, CFA 47 et VG2 (Tab. 2.1) et les incertitudes analytiques sont de l'ordre de 3% pour chaque élément.

L'analyse des minéraux d'olivine a été réalisée sur la microsonde électronique CAMECA SX 50 en mode focalisé, un courant de 30nA et des temps de comptage de 20s pour les éléments majeurs (MgO, FeO, SiO<sub>2</sub>) et 100s pour les éléments mineurs (CaO, MnO, NiO). 5 analyses ont été systématiquement réalisées du centre du cristal vers le bord ainsi qu'à la périphérie des inclusions afin d'étudier les éventuelles zonations des cristaux. Certaines traversées plus précises ont été faites avec 5 points sur les 30 premiers microns depuis la périphérie de l'inclusion, 5 points à travers tout le cristal d'olivine et 5 points sur les

30 microns au bord du cristal. La fiabilité des mesures a été contrôlée sur la base de la formule structurale de l'olivine et de la stœchiométrie de ces éléments. Les incertitudes analytiques sont de l'ordre de 1% pour SiO<sub>2</sub> et MgO, 2% pour FeO et de 5 à 10% pour CaO, NiO et MnO.

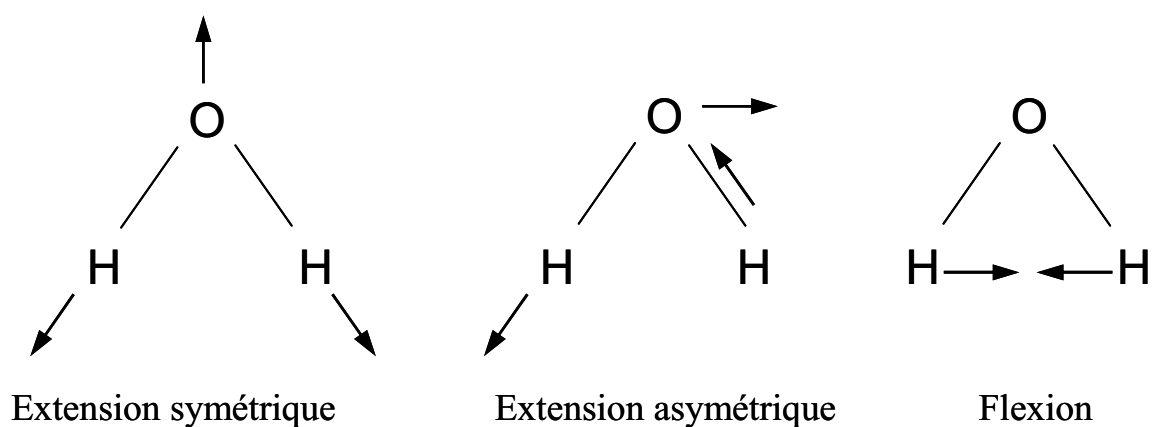
### **Analyse ponctuelle de l'eau dissoute dans les verres expérimentaux et naturels (inclusions vitreuses) par FTIR**

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) permet de déterminer la concentration en éléments volatils tels que H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> ainsi que leurs spéciations (H<sub>2</sub>O<sub>mol</sub>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ...). Dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur la détermination de la teneur en eau dissoute dans les échantillons naturels ou synthétiques.

Cette technique s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules d'un échantillon. Ainsi, lors de l'émission à travers un échantillon « transparent » au rayonnement infrarouge, on recueillera un rayonnement d'une intensité  $I$  inférieure à celle du rayonnement incident  $I_0$ . L'absorbance (Abs) est déterminée à partir de la loi de Bouguer :

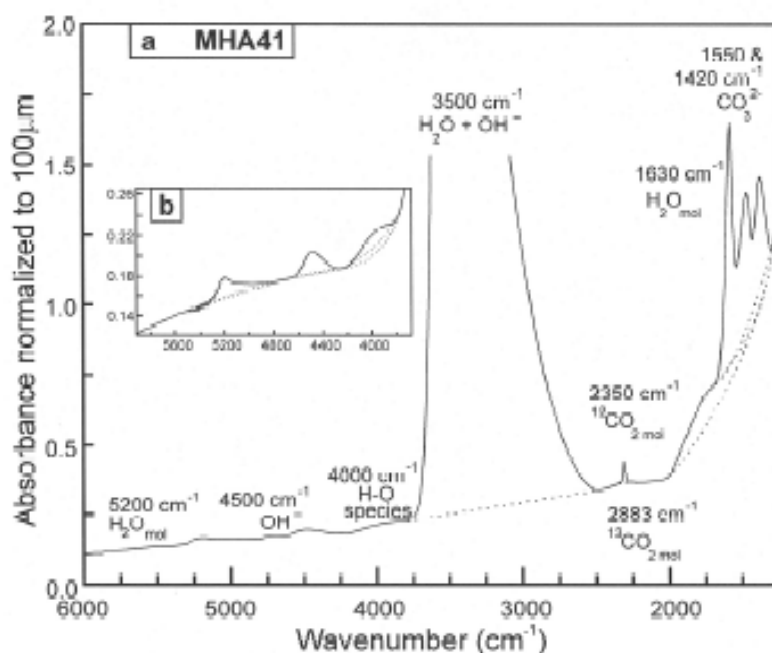
$$Abs = \log(I/I_0) \quad (2.3)$$

L'absorption de ces radiations provoque des mouvements de rotations et de vibrations de certaines liaisons moléculaires (Fig. 2.5).



**Figure 2.5.** Schémas illustrant les vibrations provoquées par le rayonnement infrarouge sur la molécule d'eau dissoute dans le verre silicaté (Ihinger et al., 1994).

On recueille ainsi un spectre composé de bandes d'absorbance situées à des nombres d'ondes caractéristiques de certaines liaisons chimiques et donc de certaines espèces. On retrouve cinq bandes d'absorption caractéristiques de l'eau, centrées sur des nombres d'onde de  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $3550\text{ cm}^{-1}$ ,  $4000\text{ cm}^{-1}$ ,  $4500\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre étude, nous nous servons de la bande d'absorption de l'eau totale ( $\text{H}_2\text{O}_T$ ) centrée sur  $3550\text{ cm}^{-1}$  (eau totale :  $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ ) (Fig. 2.6).



**Figure 2.6.** Graphique représentant un spectre d'analyse réalisé par FTIR dans une gamme de nombre d'onde allant de 500 à 6000  $\text{cm}^{-1}$  (King et al., 2002).

La concentration en eau est calculée selon la loi de Beer-Lambert :

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = (100 \times M_{\text{H}_2\text{O}} \times Abs_{3550}) / (d \times \epsilon_{3550} \times \rho) \quad (2.4)$$

où  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  représente la concentration d'eau dissoute dans le volume analysé (%pds),  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  la masse molaire de l'eau ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $Abs_{3550}$  l'absorbance ou intensité de la bande  $\text{H}_2\text{O}_T$ ,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon (cm),  $\epsilon_{3550}$  le coefficient d'absorptivité molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique en  $\text{g.L}^{-1}$ .

Le spectroscope infrarouge utilisé (LPS, CEA de Saclay) est composé d'un banc optique Nicolet® MAGMA 550 associé à un microscope Spectra-Tech® IR-plan et à un

ordinateur équipé des logiciels OMNIC et PEAK FIT permettant l'acquisition et le traitement des spectres.

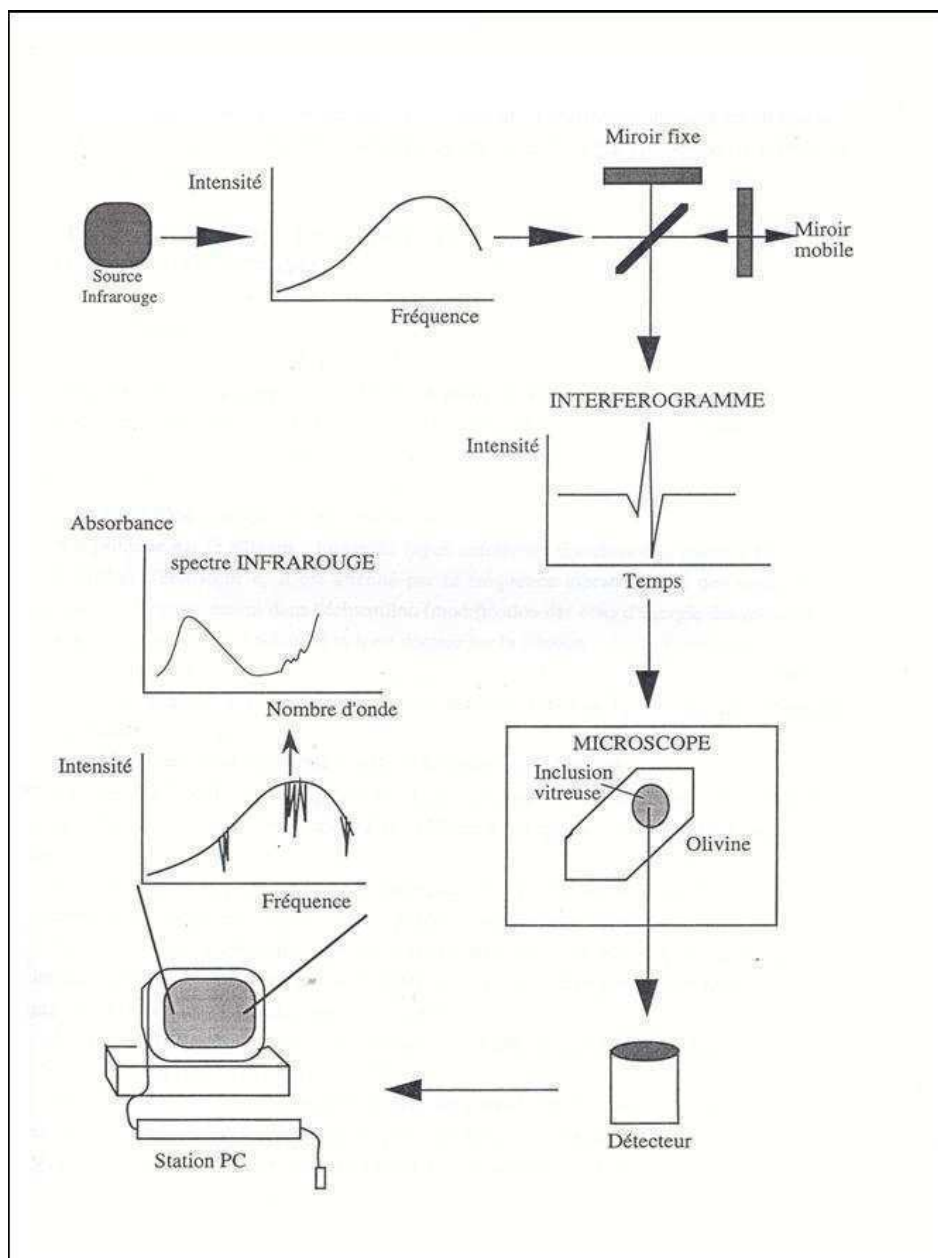
Le banc optique, composé d'une source lumineuse infrarouge, émet un rayonnement infrarouge qui est envoyé sur un interféromètre. Il est décomposé en deux faisceaux à l'aide d'une séparatrice et de deux miroirs. Après recombinaison de ces deux faisceaux, on obtient, grâce à des interférences constructives et destructives, un interferogramme qui exprime l'intensité du signal en fonction du temps. Ce signal est ensuite envoyé à travers l'échantillon par l'intermédiaire d'un microscope équipé d'un détecteur. Le signal mesuré est traité informatiquement afin d'obtenir par transformée de Fourier un spectre de l'absorbance en fonction du nombre d'onde (Fig. 2.7). Grâce à un système de fenêtres montées sur le microscope, l'observateur va pouvoir sélectionner une zone de travail précise (100  $\mu\text{m}^2$  minimum). Le montage a été configuré avec une source Ever-Glo (50 à 9600  $\text{cm}^{-1}$ ), une séparatrice KBr-XT (400 à 10000  $\text{cm}^{-1}$ ) et un détecteur MCT-A (600 à 11700  $\text{cm}^{-1}$ ) refroidit à l'azote liquide. L'association de ces trois composants permet de restreindre notre champ d'investigation de 600  $\text{cm}^{-1}$  à 9600  $\text{cm}^{-1}$ .

Afin d'obtenir les spectres d'absorption de l'eau de nos échantillons,  $I_0$  (intensité du signal) est mesurée à vide (sans échantillon) et  $I$  (intensité transmise) à travers l'inclusion. En effectuant le rapport entre les deux signaux (Loi de Bouguer), on obtient le spectre d'absorption de notre échantillon. L'absorbance de la bande  $\text{H}_2\text{O}_T$  à 3550  $\text{cm}^{-1}$  est déterminée graphiquement en mesurant la hauteur de la bande par rapport à une ligne de base linéaire pratiquement horizontale.

L'épaisseur des échantillons est déterminée sous microscope optique en lumière réfléchie par différence de focalisation entre la surface de l'échantillon et celle du support. Les mesures sont répétées plusieurs fois et vérifiées au comparateur. L'erreur de la mesure est de 4 à 5 %.

La densité des inclusions ne pouvant pas être directement mesurée, elle a été déterminée par calcul suivant le modèle de Lange et Carmichael (1987) à partir de la composition des inclusions et en considérant pour l'eau un volume molaire de 22,9  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  (Ochs et Lange, 1999). Dans le cas des verres standards hydratés, la densité est mesurée avec un pycnomètre par méthode de flottaison. Le morceau de verre est plongé dans une liqueur dense de Polytungstate de sodium de densité 3. Le verre va d'abord flotter, puis de l'eau distillée est ajoutée jusqu'à ce que le morceau de verre coule au sein du liquide et finisse par

s'y stabiliser. La densité du verre est alors déterminée par la pesée du liquide dans le pycnomètre de volume connu. La précision de cette mesure est de l'ordre de 4%.



**Figure 2.7.** Schéma illustrant les principes des mesures par spectrométrie infrarouge (Bureau, 1996).

La valeur du coefficient d'absorptivité molaire de  $H_2O_T$  dépend de la composition chimique de l'échantillon. La détermination de ce coefficient a été faite soit à partir de verres

standards hydratés ayant des compositions proches de celles de nos échantillons soit, le cas échéant, à partir des données de la littérature. Dans le cadre de notre étude, nous avons déterminé ce coefficient pour des compositions basaltiques et basanitiques à partir de verres hydratés issus des produits respectifs de l'Etna (Spilliaert, 2006) et de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien, Italie).

Pour quantifier l'erreur sur nos calculs de concentration, nous avons utilisé la méthode de la somme quadratique des erreurs. Elle consiste à mettre en relation toutes les erreurs des différents paramètres d'un calcul afin d'en déterminer l'erreur globale.

Ainsi la propagation d'erreur de la l'équation 2.4 va se présenter de la façon suivante :

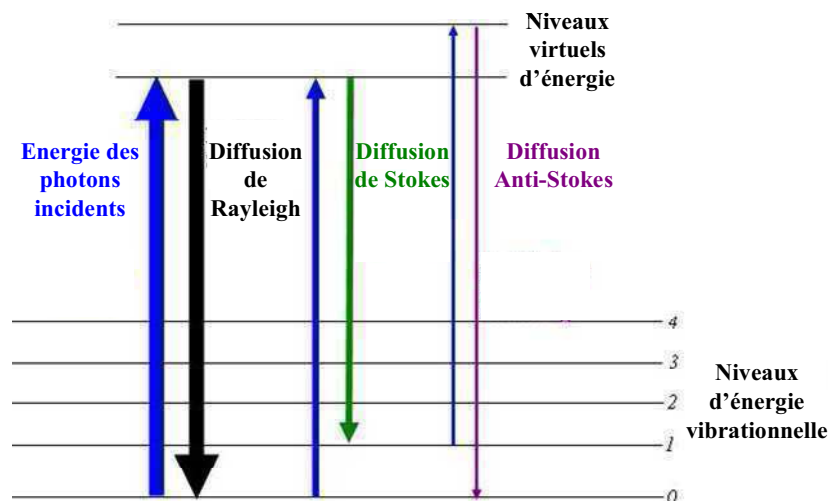
$$dC = \left[ (\delta C / \delta Abs)^2 \times dAbs^2 + (\delta C / \delta d)^2 \times dd^2 + (\delta C / \delta \epsilon)^2 \times d\epsilon^2 + (\delta C / \delta \rho)^2 \times d\rho^2 \right]^{0.5} \quad (2.5)$$

où dC est l'erreur globale sur la concentration,  $\delta C / \delta Abs$  la fonction dérivée de la concentration par rapport à l'absorbance et dAbs l'erreur faite sur le paramètre de l'absorbance. Il en va de même pour les autres termes de l'équation. L'application numérique de cette équation nous donne globalement une erreur sur la concentration de l'ordre de 10%.

### **Analyse ponctuelle de l'eau dissoute dans les verres expérimentaux et naturels (inclusions vitreuses) par spectroscopie Raman**

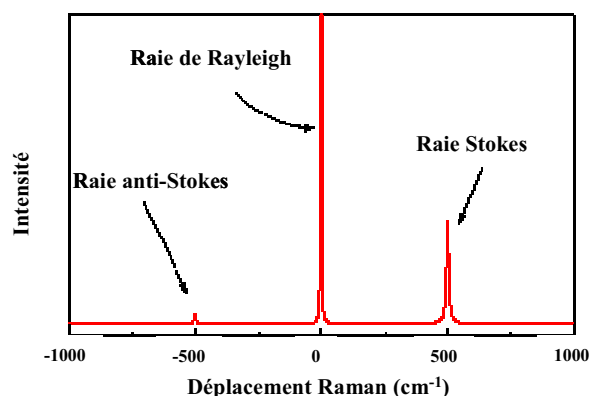
La micro-spectroscopie Raman a été développée et utilisée dans ce travail pour déterminer la concentration en eau dissoute dans les inclusions vitreuses à l'échelle micrométrique. Pour cela, un faisceau lumineux monochromatique (Laser) est focalisé à la surface de l'échantillon. En réponse, des photons sont émis dans toutes les directions de façon élastique ou inélastique. Si la diffusion est élastique ( $1/10^4$  photons), le photon incident est diffusé sans changement d'énergie et donc sans changement de longueur d'onde : on parle de diffusion de Rayleigh (Fig. 2.8). Si la diffusion est inélastique ( $1/10^8$  photons), le photon incident est diffusé et cède de l'énergie à la matière. En réponse à cette excitation, un photon sera alors émis avec une énergie inférieure à celle du photon incident : on parle de diffusion de Stokes (Fig. 2.8). Le décalage d'énergie entre le photon incident et diffusé correspondra à l'énergie de la vibration ainsi excitée. Si le photon incident absorbe l'énergie d'une molécule

déjà excitée, produisant ainsi un photon avec une énergie supérieure à celle du photon incident : on parle de diffusion anti-stokes (Fig. 2.8).



**Figure 2.8.** Evolution de l'énergie de vibration d'une liaison moléculaire stimulée par un Laser.

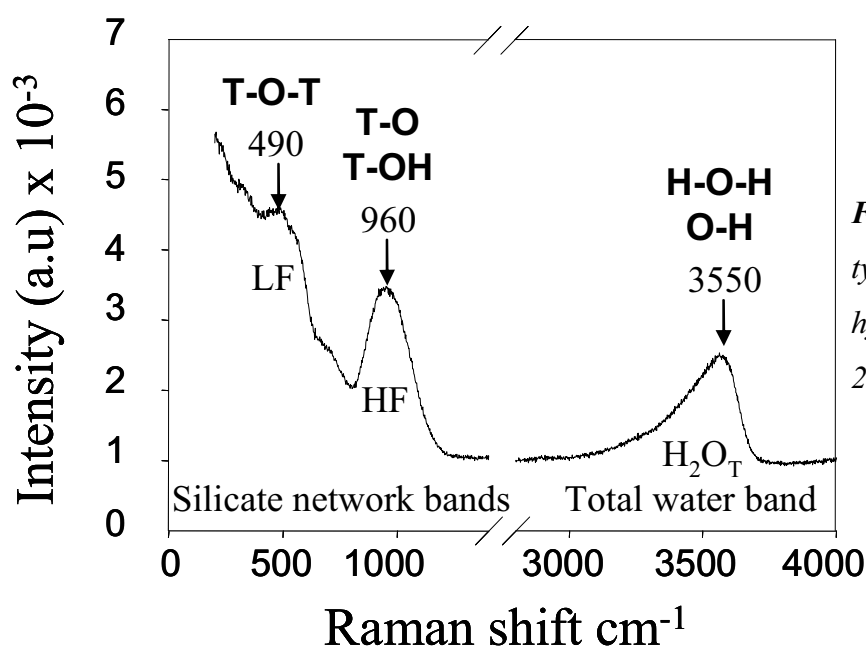
Un spectre Raman complet est donc constitué de trois types de raies en fonction des décalages d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé. On observe ainsi la raie de Rayleigh centrée sur zéro (pas de décalage), les raies Stokes présentant des décalages positifs et les raies anti-Stokes avec des décalages négatifs (Fig. 2.9). En spectroscopie Raman, nous nous intéressons aux raies produites par diffusion inélastique et nous nous focalisons sur les raies Stokes qui sont plus intenses que les raies anti-stokes.



**Figure 2.9.** Principales raies obtenues par diffusion élastique et inélastique des photons incidents à travers l'échantillon.

Durant cette thèse, deux spectroscopes Raman ont été utilisés : le spectroscope Raman Jobin-Yvon® Labram HR800 du Département des Sciences de la Terre de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Lyon et le spectroscope Raman Renishaw® InVia du LPS du CEA de Saclay. Le premier possède une source Laser à gaz (Ar) émettant un faisceau vert d'une longueur d'onde de 514,5 nm. Le second possède une source Laser diode émettant un faisceau vert de 532 nm. Dans les deux cas, le Laser est acheminé par un réseau de miroir jusqu'à un microscope qui permet la mise au point à travers un objectif x100. Le volume analytique est réduit à un spot de 1-2  $\mu\text{m}$  de diamètre grâce à un système d'ouverture de fenêtre appelé « système confocal ». Le spectre de photons diffusés est alors collecté et acheminé par un réseau de miroirs jusqu'au détecteur de type CCD. Ce signal est au préalable débarrasser de la contribution de la bande de Rayleigh par un filtre Notch puis amplifié par un photomultiplicateur.

Le spectre Raman typique d'un verre silicaté hydraté est composé principalement trois bandes : la bande de l'eau totale  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  ( $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_\text{mol}$ ) centrée sur  $3550\text{ cm}^{-1}$  et les deux bandes principales du réseau silicaté, LF (Low Frequency) et HF (High Frequency) (Fig. 2.10). La bande LF ( $490\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ ) est le résultat des vibrations des liaisons  $\text{T-O}^\circ$  alors que la bande HF ( $850\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) celui des vibrations des liaisons  $\text{T-O}^-$ , où T représente les cations constituant les tétraèdres du réseau,  $\text{O}^\circ$  les atomes d'oxygène pontant et  $\text{O}^-$  les atomes d'oxygène non-pontant.



*Figure 2.10. Spectre typique d'un verre silicaté hydraté (Mercier et al., 2009)*



Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, la teneur en eau dissoute dans les liquides silicatés peut être déterminée suivant la calibration externe, basée sur l'intensité de la bande  $H_2O_T$  ou suivant la calibration interne, basée sur sa normalisation par l'intensité d'une des bandes LF ou HF. Les équations de calibration (1.4, 1.5 et 1.6) de ces différentes méthodes sont rappelées ici.

$$\text{Pour la calibration interne : } I_{H_2OT} = a \times C_{H_2Oéch} \quad (2.6)$$

$$\text{Pour la calibration externe : } \frac{I_{H_2OT}}{I_{LF}} = b \times C_{H_2Oéch} \quad \text{ou} \quad \frac{I_{H_2OT}}{I_{HF}} = c \times C_{H_2Oéch} \quad (2.7)$$

Dans les deux cas, la droite de calibration est établie par une série de mesures effectuées sur des verres standards hydratés couvrant une large gamme de teneurs en eau afin de déterminer la valeur des pentes  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Les intensités absolues de chaque bande sont mesurées après soustraction du fond de fluorescence par une ligne de base grâce au logiciel PEAK FIT. La construction de cette ligne de base est primordiale pour la détermination des intensités absolues. Dans notre cas, différents types de ligne de base de type polynomial ont été testés afin d'utiliser celle assurant la meilleure reproductibilité.

Pour la calibration externe, qui est très dépendante des conditions analytiques, la puissance du laser sur l'échantillon est contrôlée régulièrement afin de s'assurer qu'elle ne fluctue pas au cours de la séance de mesures. De plus, l'intensité absolue mesurée peut également varier avec la profondeur de focalisation en fonction des caractéristiques optiques de l'échantillon (transparent, opaque ...). Le faisceau Laser est donc minutieusement focalisé sur l'échantillon à partir des défauts de surface (micropoussières, microfissures ...).

Pour les calibrations internes, qui sont très dépendantes de la composition, il est important d'utiliser des verres standards hydratés ayant des compositions très proches de celles de nos échantillons. Toutefois, l'influence de la composition sur la morphologie des spectres Raman n'est pas réellement comprise, surtout pour des compositions mafiques. Il a donc été nécessaire de réaliser une série de tests avant d'appliquer cette méthode de quantification sur nos inclusions.

La précision de la détermination de la teneur en eau dissoute dans les liquides silicatés est directement liée à la teneur en eau des échantillons, à l'homogénéité des concentrations des verres standards et aux caractéristiques optiques des échantillons analysés. Tout d'abord, plus un échantillon est riche en eau, plus sa bande  $H_2O_T$  est clairement identifiée et donc

facilement exploitable. En se rapprochant des limites de détection (de l'ordre de 0,2 %pds dans nos conditions), la mesure de l'intensité de la bande  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  peut significativement varier d'un traitement à l'autre.

Ensuite, la précision de la droite de calibration est très dépendante de l'homogénéité des verres standards utilisés. L'utilisation de verres standards non homogènes peut perturber la linéarité de la droite de calibration, affecter sa pente et ainsi influencer la détermination de l'eau dans l'échantillon.

Enfin, les légères imprécisions de focalisation liées à l'utilisateur peuvent entraîner des variations d'intensité plus ou moins importantes en fonction des propriétés de l'échantillon. Un échantillon transparent (composition évoluée de type rhyolitique) est beaucoup plus sensible à de faibles erreurs de focalisation qu'un échantillon translucide à opaque (composition primaire de type basaltique). Ainsi en utilisant des verres standards homogènes, l'erreur analytique de la détermination de la teneur en eau varie généralement entre 6 et 10 %.

### **Analyse ponctuelle du $\text{CO}_2$ dissous dans les inclusions vitreuses par microsonde nucléaire.**

La microsonde nucléaire du LPS a été utilisée afin de déterminer la concentration en C dans nos inclusions permettant de calculer sa concentration en  $\text{CO}_2$ . Dans le cadre de notre étude, l'analyse est basée sur l'interaction nucléaire entre les deutons ( $^2\text{H}$ ) incidents, émis à une énergie de 1,45 MeV, et le  $^{12}\text{C}$  présent dans l'échantillon. Les deux noyaux fusionnent pour former un nouveau noyau  $^{13}\text{C}$  porté à un état excité. En réponse à cette excitation, l'échantillon émet un proton détecté par une diode annulaire (angle entre 150 et 170°). Ce proton est émis à une énergie comprise entre 3,036 et 2,520 MeV après passage à travers un écran de 9  $\mu\text{m}$  d'alumine, placé devant le détecteur afin de réduire le nombre de particules rétrodiffusées produites. Le spectre ainsi acquis nous renseigne sur la distribution en profondeur du carbone.

Les inclusions ont été étudiées en mode scan (5 x 5  $\mu\text{m}^2$ ). Les teneurs en carbone ont été calculées par rapport à une scapolite standard (6800 ppm C ; Métrich et Mosbah, 1988) et le fond continu, lié à la matrice des verres silicatés, mesuré sur un verre basaltique dégazé.

La concentration de l'échantillon est alors déterminée par la formule :

$$C_{\text{échantillon}} = \left( \frac{N_{\text{échantillon}}}{N_{\text{s tan dard}}} \right) \times \left( \frac{S_{\text{échantillon}}}{S_{\text{s tan dard}}} \right) \times C_{\text{s tan dard}} \quad (2.8)$$

où C est la concentration en carbone, N le nombre de coups dans la région carbone corrigée du fond continu, S le pouvoir d'arrêt calculé pour les compositions de l'échantillon et du standard pour l'énergie considérée des deutons incidents. La charge intégrée ( $Q (\mu\text{C}) = I (\text{A}) \times t (\text{sec})$ ) a été fixée au cours de nos analyses à  $2\mu\text{C}$ . Cette charge nous impose une limite de détection de 17 ppm de C soit 60 ppm de  $\text{CO}_2$ . L'incertitude analytique est estimée à 10 % et la reproductibilité des mesures a également été vérifiée sur deux verres références de compositions basaltiques Et II-1 et Et II-6 (Spilliaert, 2006) (Tab. 2.2).

**Tableau 2.2. Composition des verres standards utilisés pour les analyses de microsonde nucléaire.**

	Et II-1	Et II-6
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48,74	47,79
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,74	1,74
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,93	16,91
<b>FeO<sup>a</sup></b>	6,08	8,8
<b>MnO</b>	0,18	0,16
<b>MgO</b>	5,51	5,45
<b>CaO</b>	10,43	10,2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,83	3,83
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,97	1,96
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,63	0,62
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,04	1,19
<b>CO<sub>2</sub></b>	314	127
<b>Total</b>	99,11	98,66

*Les teneurs des éléments majeurs sont exprimées en %pds.*

*La teneur en H<sub>2</sub>O est exprimée en %pds.*

*La teneur en CO<sub>2</sub> est exprimée en ppm (μg/g).*



# **Chapitre 3**

**Influence de la polymérisation et de  
l'état d'oxydation des verres aluminosilicatés sur l'analyse de l'eau dissoute  
par micro-spectroscopie Raman**

### **3.1. Résumé étendu de l'article publié à *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009)**

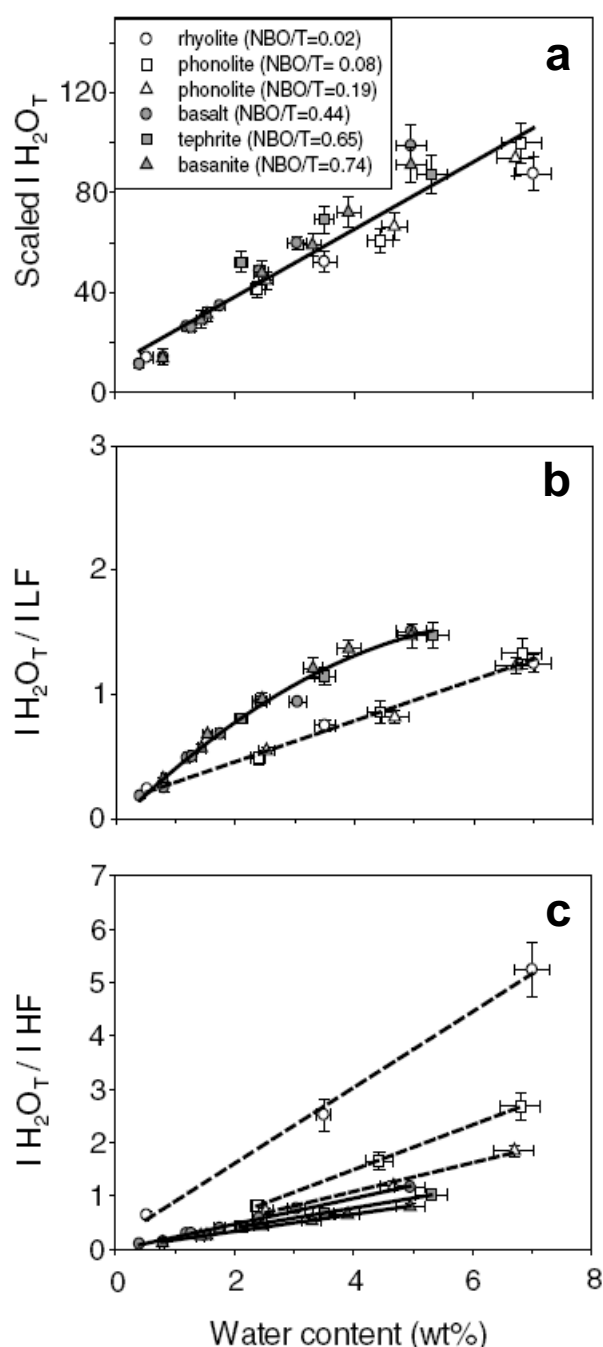
La détermination précise de la teneur en eau dissoute dans les verres silicatés par spectroscopie Raman requière l'étude de l'effet du degré de polymérisation sur la morphologie et l'intensité des bandes analysées. Cet effet a été étudié à travers les influences respectives de la composition chimique, du degré d'oxydation et de la teneur en eau dissoute sur les intensités (absolues et normalisées) des principales bandes Raman liées aux vibrations du réseau silicaté (LF :  $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$  ; HF :  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ ) et de l'eau totale ( $\text{H}_2\text{O}_T$  :  $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ ). La variation des intensités absolues et relatives a ainsi été étudiée à travers l'analyse de 1) 33 verres anhydres couvrant une large gamme de composition (rhyolite à téphrite), 2) 2 séries de verres basaltiques anhydres avec des états d'oxydation ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ ) variant de 0,05 à 0,87 et 3) 6 séries de verres hydratés de composition variable (rhyolite à basanite) couvrant une large gamme de teneur en eau (0,4 à 7,0 %pds). Ce travail a été publié dans la revue **Geochimica and Cosmochimica Acta** (Mercier et al., 2009).

Nous avons alors comparé les droites de calibration obtenues pour chaque composition suivant les méthodes de calibration externe et interne. La calibration externe, basée sur la mesure de l'intensité absolue de la bande de  $\text{H}_2\text{O}_T$ , s'est alors avérée peu dépendante de la composition (Fig. 3.1a). Toutefois, l'écart de pente observé entre les trois séries de verres polymérisés (symboles blancs) et dépolymérisés (symboles gris) est lié à la densité et aux différences de propriété optique entre les premiers (transparents) et les seconds (absorbants). Cet effet sera surtout discuté dans le chapitre 4.

La calibration externe, quelle que soit la composition, définit une droite passant par l'origine de la forme :

$$I_{\text{H}_2\text{O}_T} = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_T} \quad (3.1)$$

Les problèmes de focalisation liés aux propriétés optiques des verres peuvent être corrigés en ayant recours aux calibrations internes. Ces méthodes sont basées sur la mesure de l'intensité absolue de la bande de  $H_2O_T$  normalisée à celle des bandes du réseau silicaté LF ou HF (Fig. 3.1b,c) rendant ainsi nos calibrations très dépendantes de la composition. De plus, nous avons observé que cette dépendance à la composition est beaucoup plus sensible lors d'une normalisation par la bande HF (Fig. 3.1c) où l'on observe une décroissance régulière et bien distincte des pentes de calibration avec la polymérisation des verres.



**Figure 3.1.** a) Calibration externe pour la détermination Raman de la teneur en eau dissoute basée sur la mesure de l'intensité absolue de la bande de l'eau totale ( $H_2O_T$ ). Calibrations internes basées sur la normalisation de cette intensité à celles des bandes b) LF et c) HF du réseau silicaté. Dans la figure a) les intensités absolues ont été normalisées à la plus grande valeur mesurées dans les phonolites de Pompeï.

Nous avons ensuite cherché à quantifier l'effet de la composition, ou plutôt celui du degré de polymérisation des échantillons sur le rapport des intensités des bandes du réseau silicaté  $I_{LF} / I_{HF}$ . Cet effet, déjà démontré par Di Muro et al. (2006b), a été approfondi au cours de ce travail. Les variations de compositions des échantillons sont représentées par les paramètres structuraux NBO/T (Non Bridging Oxygen per Tetrahedron ; Mysen, 1988) et SM (sum of Structural Modifiers ; Giordano et Dingwell, 2003) qui décrivent mieux les variations de composition que de simples paramètres tels que  $SiO_2$ ,  $K_2O+Na_2O$  ou  $CaO/Al_2O_3$ .

Nous avons ainsi montré que le rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  était très fortement dépendant de la composition des verres (Fig. 3.2a,b). En effet, ce rapport décroît significativement et de façon exponentielle avec la dépolymérisation des verres (augmentation des valeurs de NBO/T et SM). Cet effet est beaucoup plus important pour des compositions évoluées (rhyolitiques ;  $0 < NBO/T < 0,1$  ;  $8 < SM < 15$ ) que pour des compositions primaires (basaltique à basanitique ;  $0,4 < NBO/T < 1$  ;  $30 < SM < 45$ ) où le rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  semble définir un plateau.

Comparé à cet effet de composition, le rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  ne semble pas ou très peu affecté par l'état d'oxydation des verres. En effet, les faibles variations des rapports mesurés sur les séries de verres basaltiques anhydres avec des degrés d'oxydation variables ne semblent pas entraîner de déplacements significatifs par rapport à la relation générale définie par les verres anhydres (Fig. 3.2a,b). En revanche, la teneur en eau des verres a un effet nous négligeable sur le rapport  $I_{LF} / I_{HF}$ . L'augmentation de la concentration en eau dissoute dans les verres se traduit par une augmentation linéaire du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  avec la dépolymérisation des verres. Cet effet est bien plus important pour les verres polymérisés que pour les verres dépolymérisés. Ce résultat est cohérent avec un modèle qui suggère que les mécanismes de dissolution de l'eau varient en fonction de la composition chimique du milieu. Nos résultats sont, notamment, compatibles avec un rôle dépolymérisant de l'eau pour les verres les plus polymérisés.

Bien que la composition et la teneur en eau des verres analysés aient un impact majeur sur la valeur du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$ , leur influence respective est représentée par une décroissance exponentielle et une croissance linéaire parfaitement contrainte en fonction des paramètres structuraux (NBO/T et SM). Ces variations peuvent alors être mises en équations sous la forme :

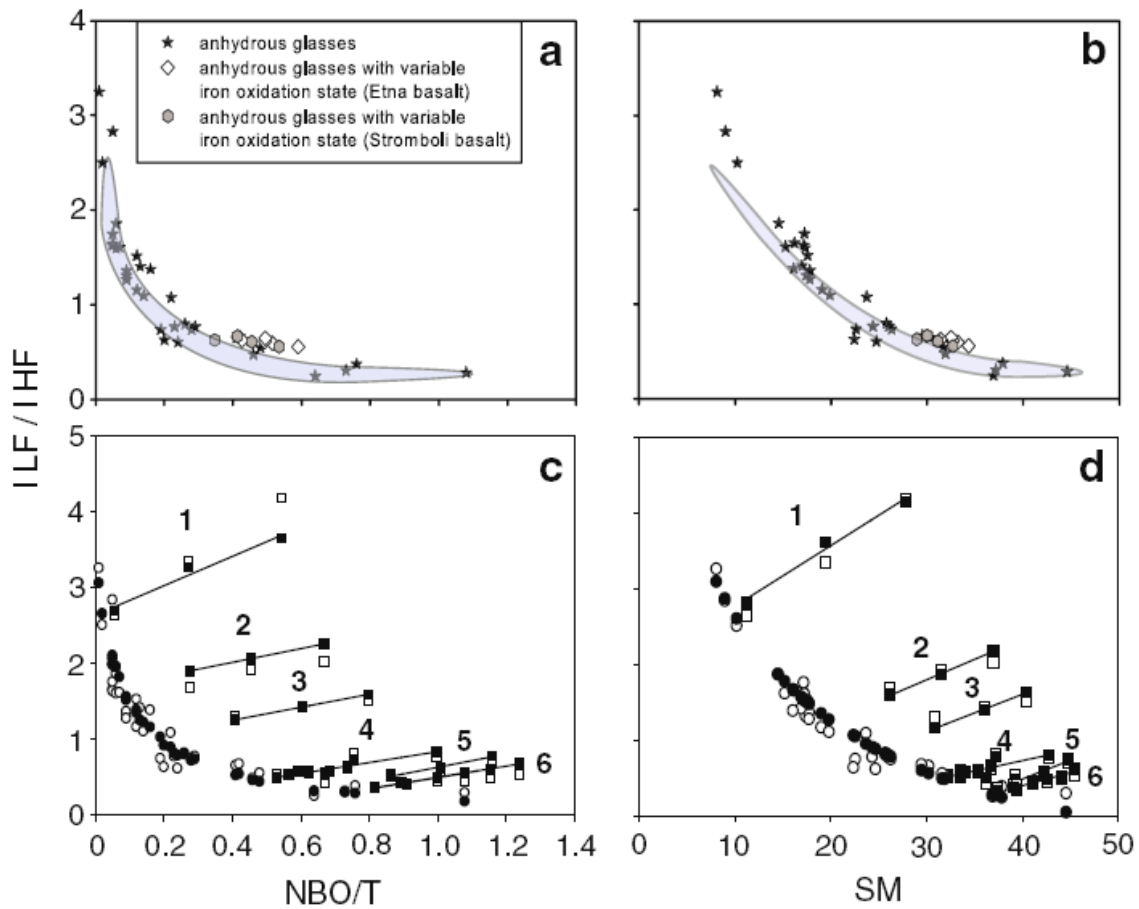
$$LF / HF = \left( A1 + \frac{B1}{1 + C1.(NBO/T)_{dry}} \right) + \left( 1 + D1.N_{H_2O}^2 + E1.N_{H_2O} + F1 \right) \quad (3.2)$$

ou



$$LF / HF = \left( A2 + \frac{B2}{C1 + SM_{dry}} \right) \cdot (1 + D2 \cdot N_{H_2O}^2 + E2 \cdot N_{H_2O} + F2) \quad (3.3)$$

où  $NBO/T_{dry}$  et  $SM_{dry}$  sont les valeurs des paramètres structuraux pour des compositions anhydres et A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, D2, E1, E2, F1, F2 sont des paramètres ajustables.

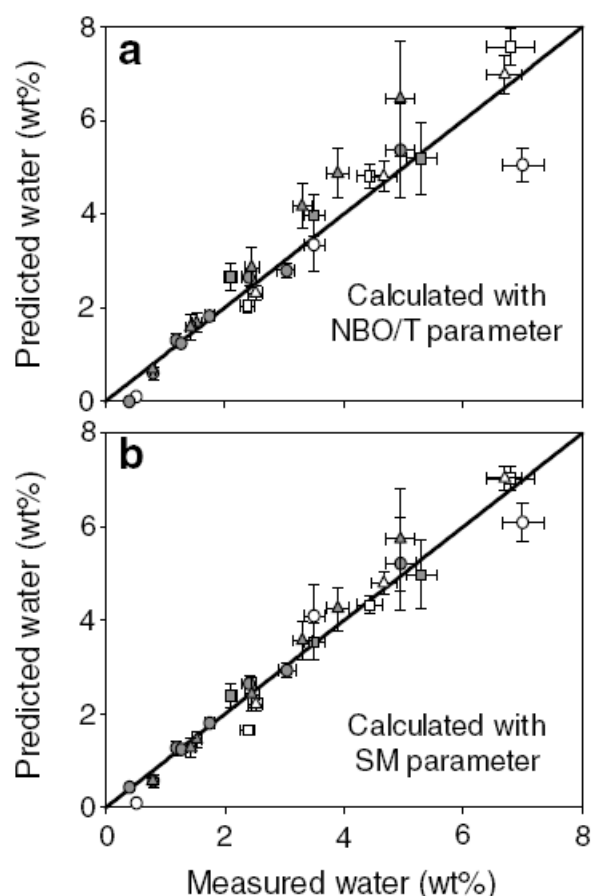


**Figure 3.2.** Variations des rapports ILF / IHF mesurés au sein de compositions naturelles anhydres en fonction de leur degré de polymérisation exprimé par a)  $NBO/T$  et b)  $SM$ . Comparaison entre les valeurs mesurées (symboles blancs) et calculées (symboles noirs) des rapports ILF / IHF pour des compositions anhydres et hydratées en fonction de leur degré de polymérisation exprimé par c)  $NBO/T$  et d)  $SM$ . Les chiffres reportés sur les figures c) et d) représentent l'évolution du rapport pour chaque série hydratée: 1) rhyolites ; 2) K-phonolites de Pompeï ; 3) Na-phonolites de Pollena ; 4) basaltes de l'Etna ; 5) téphrites du Vésuve ; 6) basanites de La Sommata.

Les valeurs des rapports  $I_{LF} / I_{HF}$  déterminées par ces équations sont parfaitement corrélables à celles directement mesurées (Fig. 3.2c,d). Ces équations nous permettent alors de pouvoir contrôler et prédire les différents effets de polymérisation pouvant affecter les bandes principales (LF et HF) du réseau silicaté. Ainsi, en normalisant ces équations à celle de la calibration externe (3.1) nous pouvons alors exprimer la concentration en eau dissoute dans les verres sous la forme :

$$C_{H_2O} = \frac{(TOT_N) \times (I_{H_2O/N})}{k} \quad (3.4)$$

où  $C_{H_2O}$  représente la concentration en eau totale dissoute dans l'échantillon,  $TOT_N$  est la valeur du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  calculée par les équations (3.2) ou (3.3),  $I_{H_2O/N}$  correspond à la mesure  $I_{H_2O}$  normalisée au rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  mesuré au sein des échantillons et  $k$  est la pente de calibration déterminée par calibration externe suivant l'équation (3.1). En calculant les concentrations en eau suivant les mesures faites sur les verres standards on obtient des valeurs similaires à celles obtenues par mesures KFT (Fig. 3.3a,b). Ceci nous montre donc que nous pouvons déterminer de façon précise la teneur en eau dissoute dans les verres silicatés par spectroscopie Raman, tout en contrôlant les effets de matrice pouvant affecter les spectres.



**Figure 3.3.** Comparaison entre les teneurs en eau des verres standards mesurées par KFT et calculées par l'équation 3.4 en fonction des paramètres structuraux a) NBO/T et b) SM. Signification des symboles reportée dans la figure 3.1 a

Bien que nous ayons démontré que pour des compositions basaltiques, l'état d'oxydation d'un échantillon a une influence mineure sur le rapport des bandes du réseau silicaté, une étude a été menée en parallèle pour déterminer son influence sur une plus large gamme de composition. Ainsi cette étude a été étendue à une série de verres de composition rhyolitique péralkaline, issus des produits de Pantelleria, avec des degrés d'oxydation ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ ) variant de 0,04 à 0,97.

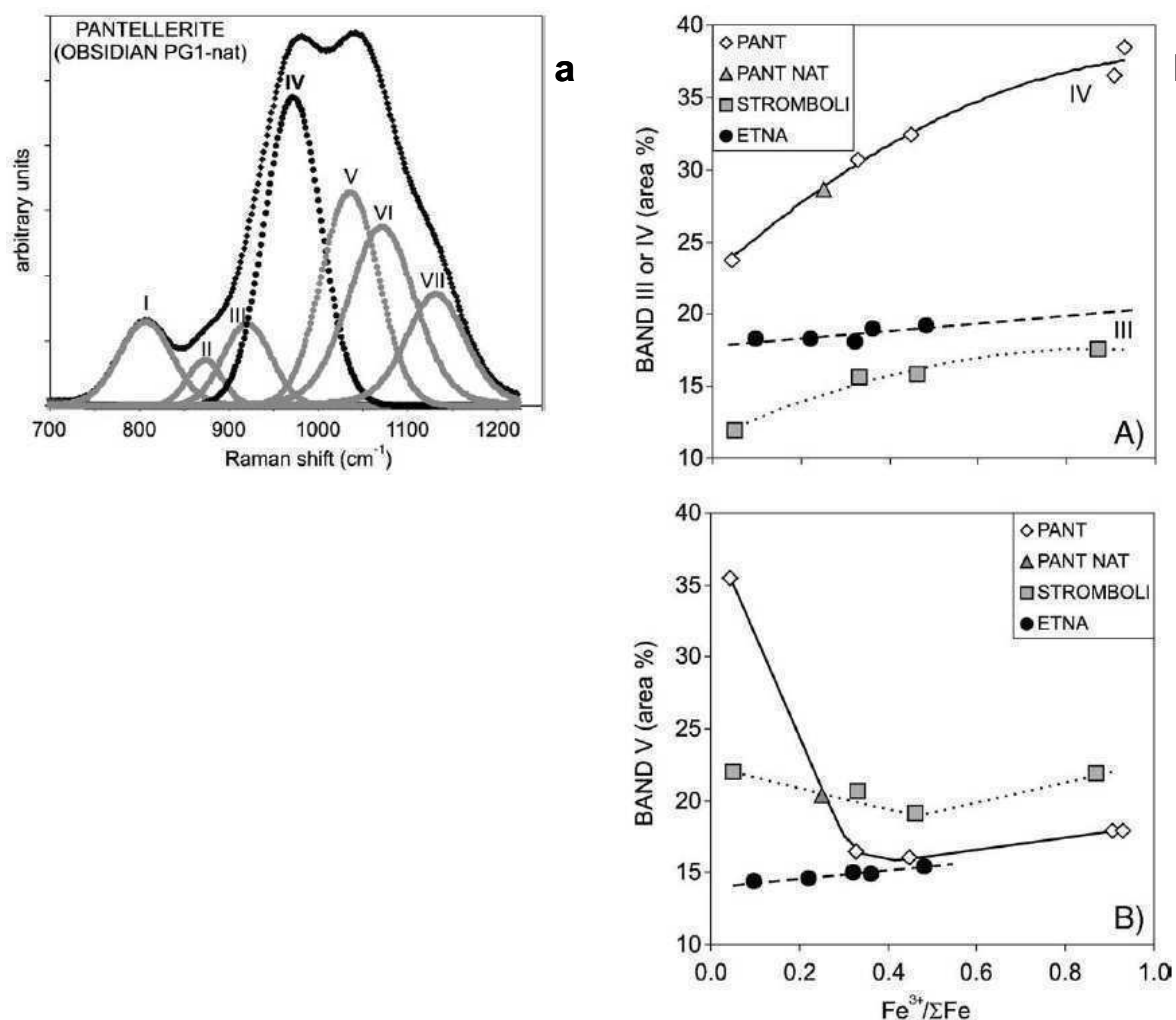
Au cours de cette étude, la réponse de la structure silicatée aux variations de conditions d'oxydation a été analysée, de la même façon, par la variation du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  en fonction de la polymérisation des verres. De plus, cette étude a été focalisée sur la bande HF du réseau silicaté, la plus sensible aux variations de teneurs en  $\text{FeO}_T$  et d'oxydation des verres. Cette réponse de la structure silicatée a été donc plus finement explorée à travers la position, la forme et les différentes contributions après déconvolution de cette bande. Cette étude, reportée dans l'annexe 1, a fait l'objet d'un article publié à **Chemical Geology** (Di Muro et al., 2009).

Cette étude a démontré que le réseau silicaté est beaucoup plus sensible aux variations d'état d'oxydation pour des compositions évoluées (e.g. rhyolite) que pour des compositions primaires (e.g. basalte). Ceci se traduit par une diminution significative du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  pour une augmentation du degré d'oxydation de 0,04 à 0,97.

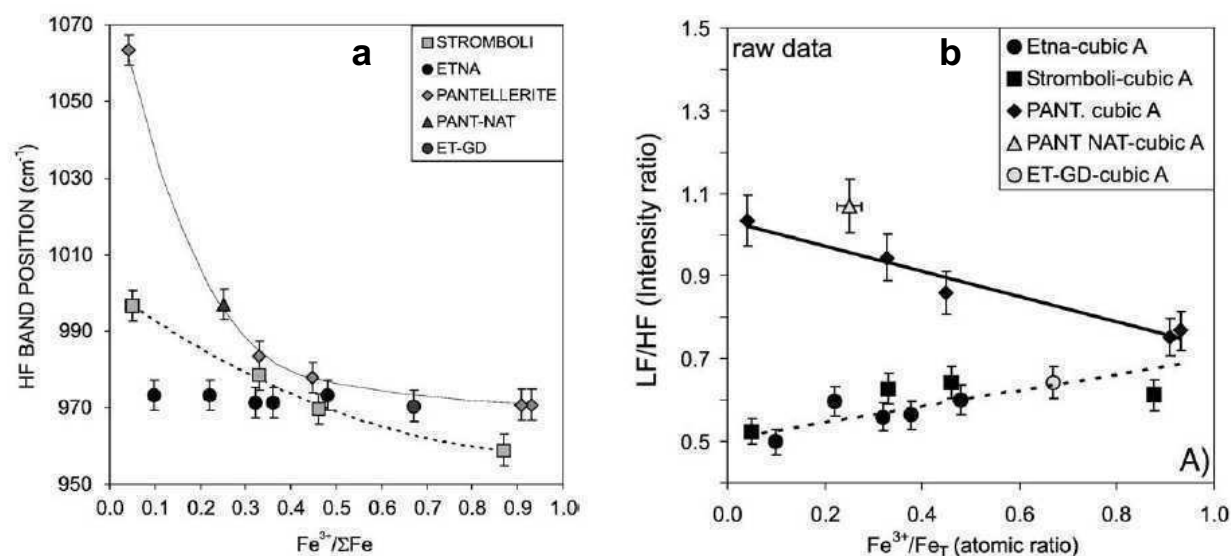
De plus, cette étude démontre le potentiel de la spectroscopie Raman pour la quantification de l'état d'oxydation d'un échantillon par des méthodes de calibration relativement complexes. En effet, étant donné que la sensibilité du réseau silicaté varie de façon complexe avec le degré de polymérisation des verres, les calibrations doivent être adaptées à la réponse du réseau aux changements de conditions d'oxydation. Ainsi, il a été démontré que l'état d'oxydation d'un échantillon pouvait être déterminé par :

- l'évolution de l'aire des bandes de déconvolution de HF en fonction de l'état d'oxydation du verre (Fig. 3.4a,b). Ce type de calibration concerne les compositions évoluées, sensibles aux variations d'état d'oxydation (e.g. rhyolite de Pantelleria).
- l'évolution de la position de l'intensité maximum de la bande HF en fonction de l'état d'oxydation de l'échantillon. Ce type de calibration concerne les compositions primaires, relativement peu sensibles aux variations d'état d'oxydation (e.g. basalte de Stromboli) (Fig. 3.5a).

- la variation du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  mesuré en fonction de l'état d'oxydation de l'échantillon. Ce type de calibration concerne les compositions primaires, peu sensibles aux variations d'état d'oxydation (e.g. basalte de l'Etna) (Fig. 3.5b).



**Figure 3.4.** a) Exemple de représentation des différentes convolutions composant la bande HF du réseau silicaté. b) Méthodes de calibrations basées sur la variation de l'aire des bandes spécifiques issues de la déconvolution de HF en fonction du degré d'oxydation. Cette méthode n'est applicable que pour les systèmes dont la structure est fortement modifiée par des changements d'état d'oxydation comme les rhyolites peralcalines de Pantelleria.



**Figure 3.5.** a) Méthode de calibration basé sur la variation du nombre d'onde à l'intensité maximale de la bande HF en fonction de l'état d'oxydation du verre. L'efficacité de cette méthode semble décroître avec la dépolymérisation (des rhyolites de Pantelleria aux basaltes de l'Etna). b) Méthode de calibration basée sur la variation du rapport ILF / IHF en fonction du degré d'oxydation des verres. Cette méthode semble efficace même pour des compositions dont la structure est peu dépendante aux changements d'état d'oxydation.

Ces calibrations sont extrêmement dépendante de la composition de l'échantillon analysé et nécessite donc des développements conséquents (e.g. sur verres hydratés) afin de pouvoir en faire une méthode de quantification routinière de l'état d'oxydation des verres silicatés. Le développement de cette technique pour ce type d'analyses pourrait permettre la détermination simultanée de la teneur en eau dissoute dans les verres silicatés (synthétiques ou naturels) ainsi que leur état d'oxydation.

**3.2. Article publié à Geochimica and Cosmochimica Acta :  
Influence of glass polymerisation and oxidation on  
microRaman water analysis in alumino-silicate glasses.**

# Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in aluminosilicate glasses

Maxime Mercier<sup>a,\*</sup>, Andrea Di Muro<sup>a,b</sup>, Daniele Giordano<sup>c</sup>, Nicole Métrich<sup>a</sup>,  
Priscille Lesne<sup>d</sup>, Michel Pichavant<sup>d</sup>, Bruno Scaillet<sup>d</sup>, Roberto Clocchiatti<sup>a</sup>,  
Gilles Montagnac<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Pierre Süe, CNRS-CEA, CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>b</sup> Laboratoire PMMP, Université Paris VI, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>c</sup> Dipartimento di Scienze Geologiche, Università di Roma Tre, Largo Leonardo Murialdo, 1, 00154 Roma, Italy

<sup>d</sup> Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS-UO, 1a rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

<sup>e</sup> Laboratoire des Sciences de la Terre, CNRS UMR5570 Ecole Normale Supérieure, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon, France

Received 17 April 2008; accepted in revised form 12 September 2008; available online 7 October 2008

## Abstract

The development of an accurate analytical procedure for determination of dissolved water in complex aluminosilicate glasses via micro-Raman analysis requires the assessment of the spectra topology dependence on glass composition. We report here a detailed study of the respective influence of bulk composition, iron oxidation state and total water content on the absolute and relative intensities of the main Raman bands related to glass network vibrations (LF:  $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ ; HF:  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ ) and total water stretching ( $\text{H}_2\text{O}_T$ :  $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ ) in natural glasses. The evolution of spectra topology was examined in (i) 33 anhydrous glasses produced by the re-melting of natural rock samples, which span a very large range of polymerisation degree (NBO/T from 0.00 to 1.16), (ii) 2 sets of synthetic anhydrous basaltic glasses with variable iron oxidation state ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$  from 0.05 to 0.87), and (iii) 6 sets of natural hydrous glasses ( $C_{\text{H}_2\text{O}_T}$  from 0.4 to 7.0 wt%) with NBO/T varying from 0.01 to 0.76.

In the explored domain of water concentration, external calibration procedure based on the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band height is matrix-independent but its accuracy relies on precise control of the focusing depth and beam energy on the sample. Matrix-dependence strongly affects the internal calibrations based on  $\text{H}_2\text{O}_T$  height scaled to that of LF or HF bands but its effect decreases from acid (low NBO/T, SM) to basic (high NBO/T, SM) glasses. Structural parameters such as NBO/T (non-bridging oxygen per tetrahedron) and SM (sum of structural modifiers) describe the matrix-dependence better than simple compositional parameters (e.g.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ). Iron oxidation state has only a minor influence on band topology in basalts and is thus not expected to significantly affect the Raman determinations of water in mafic (e.g. low  $\text{SiO}_2$ , iron-rich) glasses. Modelling the evolution of the relative band height with polymerisation degree allows us to propose a general equation to predict the dissolved water content in natural glasses:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_T} = \frac{(\text{TOT}_N) \times (I_{\text{H}_2\text{O}_N})}{k}$$

where  $C_{\text{H}_2\text{O}_T}$  is the total water content (in wt%) dissolved in glass;  $\text{TOT}_N$  represents the computed  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  variation as a function of the calculated NBO/T and SM parameters;  $I_{\text{H}_2\text{O}_N}$  is the  $\text{H}_2\text{O}$  band height scaled to ratio of the reference bands;  $k$  is the linearity spectrometer response on the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band in function of water content. The water concentrations of the reference glasses are reproduced using this equation with a standard deviation of 0.06 wt%. The adopted parameterisation provides a useful tool towards the characterisation of composition dependence of micro-Raman procedures for silicate glasses. We

\* Corresponding author. Fax: +33 (0)1 69 08 69 23.

E-mail address: [maxime.mercier@cea.fr](mailto:maxime.mercier@cea.fr) (M. Mercier).

show, based on the widest range of glass compositions so far investigated, that accurate evaluation of dissolved water content is achieved by micro-Raman spectroscopy.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. INTRODUCTION

Water, the main volatile constituent of magmatic and volcanic fluids, has a major influence on mantle partial melting (e.g. Litasov and Ohtani, 2007) and properties of natural aluminosilicate melts and glasses. Water dissolved as hydroxyl groups or molecular water in melts and glasses (e.g. Stolper 1982) affects their viscosity (e.g. Dingwell et al., 1996; Richet et al., 1996; Whittington et al., 2000; Giordano et al., 2004, 2008), and density (e.g. Mysen and Virgo, 1980; Mysen et al., 1980a,b; Persikov et al., 1990; Richet et al., 2000); as well as phase equilibria, solubilities of metals (Pichavant et al., 2002; Linnen, 2005) and ultimately magma eruptive styles (e.g. Di Muro et al., 2004; Giordano et al., 2008). As a consequence, the accurate quantification of the amount of water dissolved in natural melts and glasses is the prerequisite to an appropriate analysis and modelling of magma properties and differentiation processes. The capability of micro-Raman spectroscopy to determine the total amount of water dissolved in natural and synthetic glasses and minerals has been recently demonstrated (Thomas, 2000; Arredondo and Rossman, 2002; Chabiron et al., 2004; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b; Severs et al., 2007; Thomas et al., 2008a). Besides its accuracy, this technique allows the non-destructive analysis of small amounts of material and does not require long sample preparation. However, accurate water analysis in complex natural glasses, using micro-Raman spectroscopy, is still challenging because the composition dependence of analytical procedures is still poorly understood.

Typically, the Raman spectra of a hydrous silicate glass show a broad band at  $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ . This band occurs in both infrared (Stolper, 1982) and Raman (Mysen et al., 1997) spectra and represents the convolution of OH stretching vibration from hydroxyl groups and molecular water (Stolper, 1982; Pandya et al., 1992; Mysen et al., 1997; Chabiron et al., 2004; Di Muro et al., 2006a). Accurate determination of absolute Raman heights or areas is difficult and therefore Raman bands are conventionally normalised to one of the two main reference bands (LF or HF) of the silicate network. The low-frequency band (LF  $\sim 470\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ ) is linked to vibration of T–O<sup>+</sup> and the high-frequency band (HF  $\sim 950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ) to vibration of T–O<sup>−</sup> bonds where T refers to fourfold coordinated cations; O<sup>+</sup> to bridging oxygens and O<sup>−</sup> to non-bridging oxygens (e.g. Wang et al., 1995; Mysen 1999). The determination of the total water content is based on the measurement of the absolute or normalised heights or areas of the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band at  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  following external or internal calibration procedures (Thomas, 2000; Chabiron et al., 2004; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b; Severs et al., 2007).

External calibration in which the area ( $A$ ) or height ( $I$ ) of the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band is calibrated through the reiterated measurement of at least one hydrous reference glass (Thomas,

2000; Di Muro et al., 2006a) is the simplest way to determine the water concentration. This method minimises the compositional dependence but can be affected by either instabilities or errors inherent to the analytical conditions (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a). The composition dependence of external calibrations is still under debate because of possible changes of molar scattering power of H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> (Raman cross-section) with glass bulk composition (Thomas, 2000; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b). On the other hand, internal calibration requires successively the scaling of the area ( $A^*$ ) or height ( $I^*$ ) of the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band against the LF and HF silicate network bands, and the calibration of the ratios between the bands (H<sub>2</sub>O<sub>T</sub>/LF or H<sub>2</sub>O<sub>T</sub>/HF) against a set of hydrous reference glasses. This method overcomes the analytical bias, but is potentially composition-dependent because changes in glass structure affect the Raman spectra topology (McMillan, 1984; Mysen, 1988, 2007; Sharma et al., 1997). Raman spectra of silica, aluminosilicate and iron-silicate glasses yield information about the covalently bonded, network-forming structural units in terms of  $Q^n$  species, where  $n$  indicates the number of bridging oxygen. The structural effect of the network-modifying or charge balancing cations is indirectly derived from highly localised Raman bands of  $Q^n$  species in the HF region (e.g. Bell et al., 1970; Bell and Dean, 1972). Hence, the net effect of bulk composition on the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio must be understood prior to any water determination using the internal calibration.

It is well known that the relative height of the LF and HF reference bands of the silicate network, decrease as the glass becomes more depolymerised (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006b). A very sharp decrease in the LF/HF height ratio ( $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$ ) is observed when a small amount of network-modifying cations are added to high SiO<sub>2</sub>-rich natural glass (e.g. rhyolite) and the NBO/T (number of non-bridging oxygen per tetrahedron, Mysen, 1988) value increases from 0 to 0.10 (Di Muro et al., 2006b). In glasses with intermediate compositions ( $0.1 < \text{NBO}/\text{T} < 0.4$ ) (e.g. phonolites, trachytes, dacites, andesites) the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio decreases more smoothly (Di Muro et al., 2006b). In addition, the content of iron and the relative proportion between ferric and ferrous species can also affect the silicate melt properties, its structure and the Raman spectra topology (Mysen et al., 1980b; Kushiro, 1982; Dingwell and Brearley, 1988; Dingwell et al., 1988; Lange and Carmichael, 1990; Wang et al., 1995; Magnien et al., 2006; Di Muro et al., 2008).

Here, we explore the respective influence of polymerisation, oxidation state and water content on the Raman spectra typology of natural silicate glasses in order to predict the composition dependence of micro-Raman calibration procedures for the accurate water determination. A method for such determinations is here developed for a wide range of glass compositions.  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio and Raman spectra



evolution have been systematically studied in (i) a series of natural anhydrous glasses covering the largest range of composition and degree of polymerisation expressed with NBO/T (Mysen, 1988) and SM (structural modifiers, Giordano and Dingwell, 2003), parameters so far investigated; (ii) two sets of iron-rich basaltic glasses with variable  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_\text{T}$  ratios (from 0.05 to 0.85, Bonnin-Mosbah et al., 2002) and (iii) six series of hydrous glasses covering a compositional range similar to that of the anhydrous glasses.

## 2. METHODOLOGY

### 2.1. Sample selection and characterisation

#### 2.1.1. Anhydrous glasses

The first glass series that was investigated is composed of 33 anhydrous glasses, which cover most of the natural compositional range from strongly polymerised silicic glasses (i.e. metaluminous rhyolite) to highly depolymerised alkaline mafic glasses (i.e. tephrite, basanite). The glass compositions and their provenance are reported in Table 1a. All samples were obtained by re-melting natural rock samples at 1 bar and between 1400 and 1600 °C. Most glasses (22) are from Giordano and Dingwell (2003) and Giordano et al. (2006). In order to cover the widest compositional range of geological interest and to build up a very complete data base, we analysed eight additional glasses with variable degrees of polymerisation (NBO/T from 0.00 to 1.16; SM from 8.1 to 43.6). These glasses are increasingly depolymerised and include a metaluminous rhyolite from Rattlesnake Tuff, Oregon (Robert et al., 2008) and another one from the New Berry obsidian lava flow in Oregon (University of British Columbia collection), iron-poor phonolites, a latite, an iron-rich phonolite and a tephri-phonolite (Giordano et al., 2007). Moreover, we synthesised two depolymerised basanitic glasses (NBO/T = 0.74 and 0.77). These latter were prepared at ISTO (Orléans, France). Powders of natural scoriae from La Sommata cone (Vulcano, Italy) were fused at 1400 °C in air within Pt crucibles. In order to ensure the complete fusion of the sample, a melting cycle of 2 h was performed; then, samples were rapidly quenched in water. The homogeneity of each sample was tested by electron microprobe analysis.

The second series is composed of anhydrous basaltic glasses with variable  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_\text{T}$  ratios, where  $\text{Fe}_\text{T} = (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ . It includes basaltic glasses with  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_\text{T}$  ratio varying from 0.098 to 0.480 (Etna basalts, Et83) and from 0.049 to 0.875 (Stromboli basalts, Str85; Table 1b). These glasses were obtained by melting powdered natural lava samples at 1260 and 1300 °C under variable  $f\text{O}_2$  conditions. They were previously studied by X-ray microspectroscopy at the Fe K edge (Bonnin-Mosbah et al., 2002) and micro-Raman spectroscopy (Di Muro et al., 2008).

#### 2.1.2. Hydrous glasses

Four new sets of hydrous glasses were added to the two series of alkaline silicic hydrous glasses (iron-poor and iron-rich phonolites) that were previously studied (Di Muro et al., 2006a) and re-analysed in the present work. Their compositions and synthesis conditions are reported in Ta-

ble 1c. The new series include silicic, highly polymerised glasses (3 metaluminous rhyolites from Turkey, Mexico and Italy) and three sets of depolymerised glasses (basalt from Mt Etna, basanite from La Sommata and tephrite from Vesuvius). The water content ranges from 0.5 to 7.0 wt% in polymerised silicic glasses and from 0.4 wt% to 5.3 wt% in mafic glasses. All hydrous glasses were synthesised at low pressure (0.2–2.1 kbar) in order to minimise the pressure effect on the glass structure and to allow comparison with the set of dry glasses synthesised at one atmosphere. For the purpose of this study, we synthesised two water-poor basaltic glasses (Etna basalt) with 0.4 and 0.8 wt% of water content to extend the range of water concentrations available for Etna basalts, which included glasses with 1.27–3.04 wt%  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  (Spilliaert et al., 2006) and a water-rich glass (4.95 wt% of  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$ ; Lesne et al., submitted for publication). Seven basanitic glasses (La Sommata, Vulcano) containing from 0.79 to 4.95 wt% of dissolved water were also synthesised. The synthesis experiments were conducted at ISTO (Orléans, France), using an Internally Heated Pressure Vessel (IPHV). The natural powdered samples from Etna and La Sommata were loaded into Au80-Pd20 capsules, to which adequate amounts of distilled water were added to ensure water-saturated conditions. The experimental charges were held at different pressures from 0.5 to 2.0 kbar and at 1200 °C for 5 h (Table 1c), and then were rapidly drop-quenched. The syntheses were performed under relatively oxidising conditions, with  $f\text{O}_2$  two log units higher than the solid buffer Ni–NiO (NNO+2). The capsules were weighted before and after experiments in order to check that no leaks occurred. The glasses were analysed in a CAMECA SX 100 electron microprobe (Camparis, Jussieu, France) and their homogeneity was checked by analysing 2 to 4 fragments of each experimental charge with, on average, 15 analyses per fragment. Their water contents were determined by Karl Fisher Titration (KFT; ISTO-Orléans) with a relative error of  $\pm 5\%$  and are homogeneous. Note that the hydrous tephritic samples from Vesuvius are partially crystallised, especially the water-poor sample (2.1 wt%). Scattering in Raman measurements is thus expected for this latter glass sample.

### 2.2. Raman spectroscopy

#### 2.2.1. Analytical conditions

Raman scattering was excited using an argon ion laser at wavelength of 514.5 nm and measurements performed with a Labram HR800 spectrometer (ENS-Lyon) manufactured by Jobin-Yvon and equipped with a Peltier-cooled CCD detector. Glasses were analysed by focusing a  $\sim 1 \mu\text{m}$ -wide laser beam through an Olympus microscope in pseudo-confocal setting. In order to reduce the excitation volume of our pseudo-confocal system, we adopted a small confocal hole (100  $\mu\text{m}$ ) and focused through the objective with the highest magnification (100 $\times$ ). Spectra were collected in the 180–1400  $\text{cm}^{-1}$  (aluminosilicate network domain) and 2800–4000  $\text{cm}^{-1}$  (OH +  $\text{H}_2\text{O}$  domain) shift ranges relative to the exciting laser light (Fig. 1a). A grating of 600 grooves/mm was used to cover each domain in one scan. These running conditions result in moderate resolution

Table 1a  
Compositions (EPMA), synthesis conditions and height ratios of measured Raman bands related to vibration of aluminosilicate network (LF, HF) for anhydrous glasses.

Location	Sample	Composition	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	NBO/T <sup>a</sup>	SM <sup>b</sup>	ILF/HF <sup>c</sup>	Ref. <sup>d</sup>
Rattlesnake	RTF	Metal rhyolite	76.29	0.14	12.03	1.36	0.07	0.03	0.30	3.39	4.88	0.01	98.55	0.00	8.1	3.25	1
New Berry	NWB	Metal rhyolite	73.20	0.22	13.90	2.14	0.06	0.16	0.86	4.84	3.98	0.01	99.49	0.02	10.2	2.50	#
Moldavite	MDV	Moldavite	79.43	0.20	9.94	1.89	0.03	1.64	2.42	0.49	3.42	0.00	99.57	0.05	9.0	2.83	2
Phlegrean Field	MN	Trachyte	59.92	0.42	19.4	3.07	0.22	0.26	1.69	5.82	7.30	0.01	98.38	0.05	16.1	1.65	3
Vesuvius	Mer 1500	Phonolite	58.89	0.11	20.58	2.00	0.18	0.06	1.68	7.90	6.65	0.04	98.40	0.06	17.0	1.63	4
Vesuvius	Mer 1600	Phonolite	58.83	0.10	20.75	2.05	0.17	0.09	1.68	7.97	6.63	0.01	98.52	0.05	17.1	1.75	4
Vesuvius	Mer 1400	Phonolite	58.8	0.12	20.68	1.93	0.18	0.07	1.68	8.05	6.72	0.01	98.61	0.06	17.2	1.60	4
Açores	PVC	Trachyte	65.26	0.45	17.30	2.60	0.14	0.32	0.85	6.46	6.52	0.09	100.01	0.06	14.5	1.86	3
Phlegrean Field	MNV	Trachyte	63.88	0.31	17.10	2.90	0.13	0.24	1.82	5.67	6.82	0.05	99.09	0.07	15.1	1.61	3
Phlegrean Field	AMS_B1	Trachyte	60.10	0.38	18.03	3.43	0.14	0.73	2.92	4.49	7.89	0.16	98.48	0.10	17.3	1.31	3
Tenerife	Td_ph	Phonolite	60.46	0.56	18.81	3.31	0.20	0.36	0.67	9.76	5.45	0.06	99.84	0.10	17.6	1.36	3
Phlegrean Field	NYT	Trachyte	58.77	0.50	18.39	4.96	0.06	1.43	4.03	3.38	7.67	0.00	99.49	0.12	18.8	1.16	3
Pinatubo	PIN	Dacite	64.81	0.51	16.94	4.04	0.09	2.42	4.92	4.72	1.55	0.00	100.00	0.13	17.4	1.52	5
Unzen	UNZ	Dacite	66.00	0.36	15.23	4.08	0.10	2.21	5.01	3.84	2.16	0.14	99.13	0.14	16.8	1.41	3
Pelée	pelée	Dacite	62.34	0.45	18.36	6.29	0.16	2.14	5.79	3.55	0.93	0.00	100.01	0.10	17.5	1.27	2
Montserrat	MST	Andesite	60.71	0.58	18.29	6.38	0.19	2.58	7.10	3.57	0.85	0.00	100.25	0.15	19.7	1.10	2
Phlegrean Field	CL_OF	Trachyte	68.80	0.23	12.58	3.17	0.14	1.24	3.43	4.01	6.18	0.03	99.81	0.16	16.0	1.38	2
Phlegrean Field	FRA	Latite	55.41	0.72	18.38	7.31	0.16	2.39	5.76	4.23	4.58	0.00	98.94	0.19	22.2	0.74	2
Phlegrean Field	FRB	Latite	55.51	0.83	17.71	6.95	0.14	2.21	5.59	4.20	5.22	0.47	98.92	0.22	22.0	0.63	4
Vesuvius	POMP	Phonolite	53.89	0.50	18.94	4.20	0.14	1.86	5.77	4.58	8.42	0.20	98.78	0.23	23.5	1.08	4
Merapi	MRP	Andesite	53.53	0.82	18.95	9.03	0.19	3.42	9.23	3.45	1.64	0.00	100.26	0.26	25.2	0.80	2
Vesuvius	Ves_W	Phonolite	52.02	0.59	19.28	4.65	0.14	1.72	6.58	4.53	7.69	0.65	97.85	0.26	24.1	0.77	3
Vesuvius	Ves_G	Phonolite	51.24	0.58	19.14	4.55	0.12	1.71	6.51	4.60	7.99	0.71	97.15	0.27	24.4	0.61	3
Phlegrean Field	Min2b	Shoshonite	53.72	0.64	17.47	7.22	0.17	3.78	8.07	3.63	3.53	0.00	98.23	0.30	25.6	0.77	3
Vesuvius	VesW_1	Tephraphonolite	51.94	0.68	18.87	6.19	0.13	2.54	7.41	3.80	8.01	0.41	99.98	0.31	25.9	0.74	3
Vesuvius	POLL	Tephraphonolite	48.74	0.85	17.64	6.84	0.15	3.39	9.82	3.48	7.34	0.45	98.94	0.44	29.7	0.65	4
Phlegrean Field	Min2a	Shoshonite	52.26	0.75	16.06	7.45	0.10	5.56	9.92	2.33	3.67	0.00	98.10	0.42	29.0	0.67	2
Etna	ETN	Trachybasalt	47.03	1.61	16.28	10.13	0.20	5.17	10.47	3.75	1.94	0.59	97.17	0.50	31.1	0.48	3
Vesuvius	Ves_Gt	Phonotephrite	49.70	0.84	16.57	7.27	0.13	5.15	10.30	2.73	6.57	0.73	99.99	0.53	31.1	0.55	3
Nyiragongo	NYI	Foidite	41.07	2.75	14.97	11.99	0.32	3.72	10.39	6.89	5.61	1.22	98.93	0.73	35.9	0.25	3
Vulcano	Somanh	Basanite	47.75	0.73	12.52	11.04	0.20	8.85	12.98	2.09	2.209	0.30	98.75	0.79	36.9	0.38	#
Vulcano	Somscor	Basanite	48.46	0.74	12.76	10.99	0.20	8.56	12.78	2.26	2.26	0.30	99.31	0.76	36.2	0.31	#
Eifel	EIF	Basanite	41.14	2.74	12.10	10.11	0.18	11.24	15.66	2.76	3.04	1.02	99.99	1.16	43.6	0.29	3

<sup>a</sup> NBO/T, number of non-bridging oxygens per tetrahedrally coordinated cations (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, P<sup>5+</sup>). Reported values refer to dry compositions.

<sup>b</sup> SM, number of structural modifiers (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>).

<sup>c</sup>  $I_{LF}/I_{HF}$  values represent the height of the LF band ( $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ ) normalised to the height of HF band ( $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>d</sup> References: #, this study; 1, Robert et al. (2008); 2, Giordano et al. (2006); 3, Giordano and Dingwell (2003); 4, Giordano et al. (2007); 5, Scaillet and Evans (1999); the major element compositions are measured using the SX 100 CAMECA electron microprobe (CAMPARIS-Paris-France). Total water content in glasses has been determined by Karl Fisher Titration (KFT) with a relative deviation of 5%, except for LIP glasses which was analysed using hydrogen manometry.

Table 1b  
Compositions, iron oxidation states, synthesis conditions and intensity ratios of measured Raman bands related to vibration of aluminosilicate network (LF; HF) for anhydrous basaltic glasses with variable iron oxidation state.

Location	Sample	Composition	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	NBO/T <sup>a</sup>	SM <sup>b</sup>	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>T</sup> <sup>e</sup>	ILF/HF <sup>c</sup>	T (°C)	P (bar)	Ref. <sup>d</sup>
Etna	Et83-IIIbasal	Basalt	48.33	1.78	17.62	9.62	0.19	5.42	10.31	3.80	1.88	0.59	99.54	0.59	34.2	0.10	0.59	1260	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Etna	Et83-XXII	Basalt	47.66	1.74	18.35	9.89	0.20	5.41	10.08	3.69	1.79	0.59	99.40	0.51	33.2	0.22	0.63	1300	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Etna	Et83-XX	Basalt	47.74	1.76	17.89	9.87	0.18	5.48	10.15	3.74	1.83	0.59	99.23	0.49	32.6	0.32	0.62	1300	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Etna	Et83-VII1	Basalt	47.67	1.79	16.88	10.34	0.22	5.43	10.11	3.70	1.86	0.59	98.59	0.50	32.5	0.37	0.65	1300	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Etna	Et83-X	Basalt	46.70	1.84	17.69	10.12	0.16	5.27	10.10	3.75	1.86	0.59	98.08	0.43	31.4	0.48	0.63	1300	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Stromboli	Str85-III	Basalt	51.03	0.93	18.42	7.06	0.18	5.70	10.94	2.68	2.36	0.58	99.88	0.53	32.7	0.05	0.58	1270	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Stromboli	Str85-XVI	Basalt	50.18	0.96	17.96	7.42	0.16	5.85	10.65	2.58	2.20	0.58	98.54	0.45	31.1	0.33	0.63	1300	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Stromboli	Str85-XII	Basalt	51.12	0.92	17.82	7.76	0.16	5.72	10.66	2.60	2.24	0.58	99.58	0.41	30.0	0.46	0.69	1300	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)
Stromboli	Str85-I	Basalt	49.42	0.88	16.95	7.93	0.165	6.19	10.82	2.58	2.19	0.58	97.71	0.35	28.9	0.87	0.62	1287	1	Bonnin-Mosbah et al. (2002)

a, b, c, d, see Table 1a.

<sup>e</sup> FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are determined on bulk rocks by volumetric titration and atomic absorption methods, respectively with an error (1σ) of 0.5% and 1%.

Table 1c  
Compositions (EPMA), water contents (KFT), synthesis conditions and intensity ratios of measured Raman bands related to vibration of aluminosilicate network (LF; HF) for hydrous glasses.

Location	Sample	Composition	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	NBO/T <sup>a</sup>	SM <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O (wt%)	I <sub>LF</sub> /I <sub>HF</sub> <sup>c</sup>	T (°C)	P (bar)	Ref. <sup>d</sup>
Etna	Etna 4.95	Basalt	49.22	1.77	16.39	9.01	0.14	6.74	10.76	3.73	2.22	nd	100.00	0.52	27.3	4.95	0.77	1200	2138	7
Etna	Etna 1	Basalt	48.74	8.74	16.93	6.08	0.18	5.51	10.43	3.83	1.97	0.63	96.04	0.48	27.1	3.04	0.81	1200	2000	8
Etna	Etna 2a	Basalt	47.48	1.61	16.06	9.32	0.17	5.99	10.19	3.24	1.87	0.61	96.54	0.51	27.1	2.41	0.61	1200	1500	8
Etna	Etna 1a	Basalt	47.42	1.67	15.76	10.41	0.17	6.02	10.11	3.20	1.82	0.60	97.18	0.52	27.1	1.75	0.57	1200	1500	8
Etna	Etna 0.5a	Basalt	48.29	1.70	16.32	9.08	0.17	6.08	10.13	3.38	1.96	0.62	97.73	0.51	27.1	1.27	0.58	1200	1500	8
Etna	Etna 6	Basalt	47.79	1.74	16.91	8.80	0.16	5.45	10.2	3.83	1.96	0.62	97.46	0.48	27.1	1.19	0.59	1200	2000	8
Etna	Etna 0.80	Basalt	47.96	1.62	16.64	9.80	0.22	6.20	10.38	3.47	1.85	0.13	98.27	0.49	27.1	0.80	0.55	1200	500	#
Etna	Etna 0.40	Basalt	48.74	1.83	15.82	9.64	0.18	6.10	10.18	3.50	1.89	0.13	98.01	0.49	27.1	0.40	0.54	1200	500	#
Vesuvius	Run1#1	Tephrite	50.75	1.01	14.44	6.20	0.17	6.70	12.54	2.07	6.10	nd	100.00	0.63	28.3	5.30	0.70	1200	2059	7
Vesuvius	Run7#1	Tephrite	49.39	0.98	14.49	7.37	0.12	7.31	12.61	1.93	5.80	nd	100.00	0.66	31.0	3.50	0.58	1200	1006	7
Vesuvius	Run8#1	Tephrite	49.42	0.99	14.27	7.55	0.12	6.71	12.75	1.96	6.21	nd	100.00	0.66	32.2	2.10	0.53	1200	517	7
Sommata	Som 4.95	Basanite	46.78	0.78	12.15	9.65	0.21	8.12	12.05	1.94	2.02	0.30	94.01	0.76	30.2	4.95	0.54	1200	2000	#
Sommata	Som 3.90	Basanite	47.23	0.69	12.32	9.75	0.19	8.40	12.48	2.22	2.09	0.30	95.67	0.76	31.8	3.90	0.48	1200	1000	#
Sommata	Som 3.30	Basanite	48.09	0.74	12.45	9.81	0.19	8.35	12.56	2.23	2.18	0.30	96.90	0.75	32.1	3.30	0.44	1200	1000	#
Sommata	Som 2.45	Basanite	48.36	0.75	12.54	9.71	0.20	8.45	12.62	2.31	2.20	0.31	97.45	0.75	33.1	2.45	0.45	1200	1000	#
Sommata	Som 1.53	Basanite	48.51	0.73	12.54	9.91	0.26	8.36	12.38	2.44	2.12	0.27	97.52	0.74	33.9	1.53	0.42	1200	500	#
Sommata	Som 1.43	Basanite	48.5	0.75	12.63	9.92	0.21	8.60	12.91	2.35	2.19	0.29	98.35	0.77	34.6	1.43	0.40	1200	500	#
Sommata	Som 0.79	Basanite	49.13	0.82	12.92	9.97	0.19	8.53	12.63	2.20	2.16	0.36	98.91	0.74	34.6	0.79	0.37	1200	500	#
Vesuvius	Pompei	Phonolite	56.09	0.19	22.02	2.26	nd	0.18	2.80	6.22	10.25	nd	100.00	0.08	15.1	6.80	1.93	1200	2000	9
Vesuvius	Pompei	Phonolite	56.09	0.19	22.02	2.26	nd	0.18	2.80	6.22	10.25	nd	100.00	0.08	15.1	4.43	1.92	1200	2000	9
Vesuvius	Pompei	Phonolite	56.09	0.19	22.02	2.26	nd	0.18	2.80	6.22	10.25	nd	100.00	0.08	15.1	2.38	1.68	1200	2000	9
Vesuvius	Pollena	Phonolite	51.36	0.48	21.63	4.54	nd	0.74	5.90	5.92	9.42	nd	100.00	0.19	18.9	6.70	1.51	1200	2000	9
Vesuvius	Pollena	Phonolite	51.36	0.48	21.63	4.54	nd	0.74	5.90	5.92	9.42	nd	100.00	0.19	20.3	4.67	1.44	1200	2000	9
Vesuvius	Pollena	Phonolite	51.36	0.48	21.63	4.54	nd	0.74	5.90	5.92	9.42	nd	100.00	0.19	21.9	2.52	1.30	1200	2000	9
Turkey	GD	Metal. rhyolite	76.51	0.03	12.56	0.70	0.07	0.01	0.25	4.47	4.24	0.00	98.84	0.01	6.6	7.00	4.18	1000	2500	10
Mexico	M77	Metal. rhyolite	76.14	0.13	12.91	0.93	0.03	0.12	0.92	2.98	5.81	0.01	99.98	0.01	7.8	3.50	3.34	?	<5	11
Lipari	LIP	Metal. rhyolite	74.71	0.09	13.35	1.57	0.08	0.04	0.77	3.89	5.48	0.03	100.01	0.02	9.4	0.52	2.64	?	1	11

7, Lesne et al. (submitted for publication); 8, Etna glasses have been synthesised at ISTO (Orléans, France) and analysed by Karl Fischer Titration (B. Scaillet); 9, Scaillet and Pichavant (2004); 10, Mourtada-Bonnefoi and Laporte (2004); 11, Di Muro et al. (2006a).

The major element compositions of samples from references 7 and 9 have been normalised to 100.

a, b, c, d, see Table 1a.

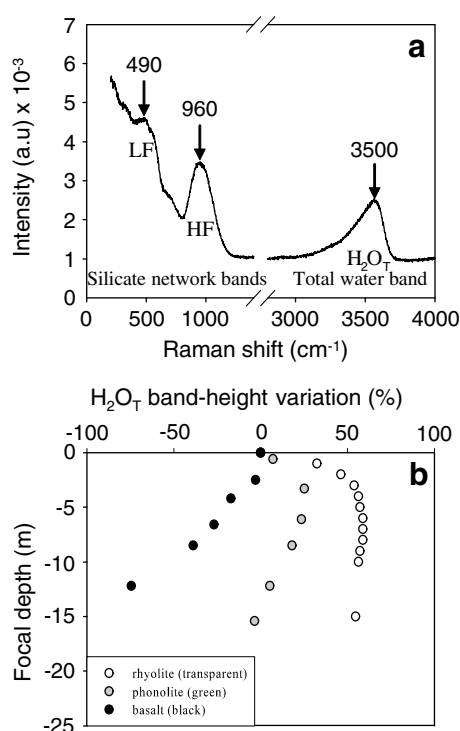


Fig. 1. (a) Main Raman bands in the uncorrected and unpolarised spectrum of highly depolymerised basanitic glass (from La Sommata, Vulcano Island) containing 4.95 wt% water. (b) Influence of glass absorptivity and focusing depth of the laser beam on the height of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band. Maximum signal intensity moves from a depth of 5–8  $\mu\text{m}$  in colourless, iron-poor glasses (rhyolite) to the sample surface in highly absorbing iron-rich glasses (basalt). Depth of maximum signal intensity depends on confocality degree of the analytical system.

( $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ ), but in an intense signal even for short counting times. Average laser power was about 200 mW and was reduced to 20 mW by 1/10 filtering. All spectra were obtained with the same optical configuration and 7 to 10 analyses were performed for each sample and averaged.

Laser excitation of iron-bearing (dry and hydrous) samples can result in effects ranging from local heating and oxidation up to melting and water-loss (Behrens et al., 2006; Thomas et al., 2008b). In order to minimise these effects, we choose short counting times ( $3 \times 30 \text{ s}$ ) and low laser power on samples (7.4 mW). Laser power was periodically checked and slightly tuned to guarantee constant energy on all samples. No melting or water-loss was detected during the analyses. Tests were performed in order to check for possible glass heating in dark samples at increasing counting times and excitation energy. No heating or oxidation effects were detected for the adopted analytical conditions. Dry and hydrous internal standards were periodically analysed at the beginning of every analytical session to correct the dependence of band intensities on delivered energy. The correction was always less than 5%.

Maximum and relative intensities of the Raman bands vary with focusing depth of the laser beam (Behrens et al., 2006). Height variation of the total water band with

focal depth as a function of glass absorptivity is reported in Fig. 1b. In colourless glasses, height increases parabolically by about 60% in the first 5  $\mu\text{m}$ , attains a maximum between 6 and 8  $\mu\text{m}$ , and then markedly decreases at depths  $>15 \mu\text{m}$ . Absorption effects are clearly visible in coloured glasses, in which the increase in height is less pronounced and attains a maximum value at shallower depths relative to colourless glasses. Absorption is so strong in dark glasses that Raman band height decrease immediately when focusing inside the samples (Fig. 1b). In order to compare the absolute and relative height of Raman bands in our glasses, which span a very broad range of absorptivity, we focused the laser spot on the sample surface. Typical focusing uncertainty is estimated to be  $<2 \mu\text{m}$  and it strongly changes the band height. However, the band ratios are only affected to a minor degree ( $<0.5\%$ ).

### 2.2.2. Band assignment

Raman spectra of studied glasses exhibit two main characteristic regions (Fig. 1a): a low-frequency region (LF:  $\sim 200$  to  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) and a high-frequency region (HF:  $\sim 800$  to  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ). The same regions occur in synthetic analogues of natural glasses (Mysen, 1988).

In synthetic analogues, the LF envelope is traditionally interpreted as the convolution of delocalised modes of vibration mostly related to: (i) symmetric stretching vibrations involving bridging oxygen ( $\text{O}^\circ$ )  $^\circ\text{O}-\text{T}-\text{O}^\circ$  relative to almost stationary fourfold coordinated cations (T) in the  $\text{TO}_4$  rings, where  $\text{T} = \text{Si}$ ,  $\text{Al}$  and subordinately; to (ii) rocking motion in fully polymerised units ( $Q^4$ ); (iii) vibration of T against its tetrahedral cage with slight displacement of oxygen; (iv) T–O–T bending (in glasses containing non-bridging oxygen  $\text{O}^-$ ); and (v) the so-called “defect bands”, possibly related to breathing modes of four- and three-ring structures of  $\text{TO}_4$  tetrahedra (Mysen and Virgo, 1980; Furukawa et al., 1981; Sharma et al., 1981; Galeener, 1982a,b; Matson et al., 1983; McMillan, 1984; McMillan et al., 1995; Pasquarello and Car, 1998). With increasing depolymerisation of glass networks the LF Raman band maximum shifts to higher frequency irrespective of network-modifying cations, and therefore the position of the LF band correlates with the degree of depolymerisation of the silicate network (e.g. Matson et al., 1983).

The HF envelope is typical of NBO-bearing glasses, it is very weak in silica glass and it has been interpreted as the convolution of bands related to symmetric T–O stretching vibrations of units with variable numbers of bridging oxygen ( $Q^n$ ;  $n$  being the number of BOs) (e.g. Furukawa et al., 1981). Moreover, entry of several types of T cations in a given  $Q^n$  unit results in distinct bands. For instance, the doublet at  $1050$  and  $1100 \text{ cm}^{-1}$  is thought to originate from two types of  $Q^3$  species  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  and  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , respectively, and the frequency of the  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  mode decreases with increasing Al content of the glass (Matson et al., 1983; Sharma et al., 1983). A line at  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$  is observed in dry feldspatic and rhyolitic iron-bearing glasses and has been attributed to anti-symmetric coupled mode of  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4-\text{SiO}_4$  tetrahedra (Wang et al., 1995; Di Muro et al., 2008). The HF band is thus highly sensitive to

changes in the relative proportions and speciation of network-forming cations such as Si, Al, and Fe.

The high frequency range of hydrous glasses is characterised by a broad asymmetric band which peaks at  $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1a). The position and topology of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  envelope evolves with water content, water speciation ( $\text{H}_2\text{O}_\text{m}/\text{OH}$ ) and the strength of H-bonding (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a).

### 2.2.3. Data treatment

Measured Raman scattered intensity ( $I(\nu)$ ) is frequency- and temperature-dependent. In particular, the intensities of the low-frequency bands are strongly influenced by the intense Rayleigh line (elastic scattering) at  $0\text{ cm}^{-1}$  with respect to the bands in high-frequency domain. However, there is no consensus on the method for Raman spectra treatment (baseline fitting and correction for the dependence of Raman scattering on frequency).

In a first step, we examine the influence of the baseline fitting of uncorrected spectra on the calibration and quantification of the silicate glass water content. Fig. 2 shows the uncorrected Raman spectra of natural glasses with increasing iron content, NBO/T and SM values for rhyolite to basanite. The choice of a cubic baseline is quite straight forward for low NBO glasses (Fig. 2a). However, an increase in NBO strongly affects the topology of the intermediate region and the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio (Fig. 2b–d). This effect challenges the baseline fit that was performed with two distinct cubic baselines. Cubic baseline A (solid curve) is drawn between the two spectra extremities ( $180\text{--}280$  and  $1230\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  domains) where no signal occurs (Fig. 2a–d). However, the concave nature of the A-type baseline is highly sensitive to the length (Fig. 2a vs. c)

and topology (Fig. 2c vs. d) of the fitted background. We thus imposed another “invariant” domain ( $\sim 600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ) to fit the background of Fe-bearing glass spectra with the cubic baseline B. The latter provides a good baseline fit that applies to Fe-rich glasses when oxidised (Fig. 2b and d), as it also defines a fourth “invariant” domain ( $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ ). This latter domain cannot be considered in the case of glasses having high ferrous iron content that gives rise to a shoulder in this domain (Fig. 2c) as detailed in Di Muro et al. (2008). The two baseline models produce marked differences in the topology of the extracted bands with increasing NBO/T or decreasing  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_\text{T}$  (Di Muro et al., 2008). The band height ratio ( $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$ ) in highly depolymerised basanite glasses is reduced by 20–30% when fitting the background with a B-type cubic baseline. However, the height of the most intense reference bands (LF in low NBO/T glasses and HF in high NBO/T glasses) is only moderately affected by baseline choice. In the present work, the background of all our Raman spectra was fitted using the B-type cubic baseline.

Several researchers have stressed the need to recalculate the raw  $I(\nu)$  spectra to a reduced format  $R(\nu)$  for all quantitative Raman studies (for a review, see Faurskov Nielsen, 1996), as proposed by Long (1977):

$$R(\nu) = \nu_0^3 [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^* \nu_i / (\nu_0 - \nu_i)^4$$

where  $\nu_0$  is the frequency of laser excitation line in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_i$  the frequency of Raman shift,  $h$  Planck's constant,  $c$  light velocity,  $k$  Boltzmann's constant and  $T$  the sample temperature.

Thus, in a second step we examine the effect of such correction on data treatment. One advantage of the Long correction is that it applies to a much broader spectral range

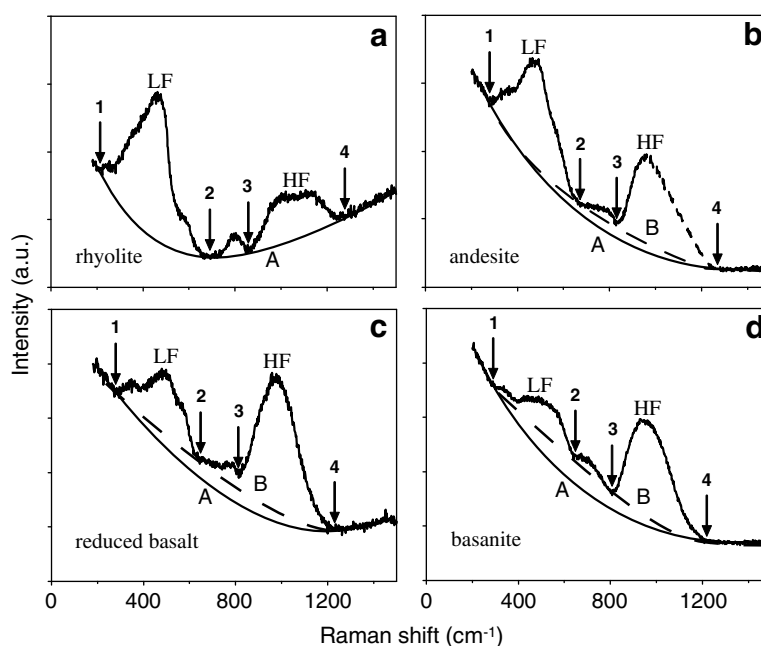


Fig. 2. Uncorrected Raman spectra of (a) Newberry rhyolite, (b) Montserrat andesite, (c) Stromboli reduced basalt ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_\text{T} = 0.05$ ) and (d) Sommata basanite. Solid baseline represents the cubic baseline A fitted to the spectra extremities. The dashed baseline represents the cubic B fitted to points 1, 2 and 4. Point 3 is commonly fitted when linear baselines are adopted.



with respect to most reductions that are invalid at wavenumbers  $>200\text{ cm}^{-1}$ . The reduction procedure eliminates the effect of the Rayleigh line by converting its wing ( $>50\text{ cm}^{-1}$ ) into a weakly declining plateau in the studied spectral range. After correction, (a) weak low-frequency spectral features can be identified and characterised, (b) the intensities are proportional to the intrinsic molar scattering activity for a given Raman process and (c) baseline treatment and spectral deconvolution are easier. Actually, cubic (Di Muro et al., 2008) and linear (Behrens et al., 2006) baselines can be used for background fitting of Long-corrected spectra. However, the Long-correction method with cubic baseline fitting does not improve significantly our water calibration for depolymerised glasses, as detailed further and already pointed out by Behrens et al. (2006). Accordingly, our data treatment was done without Long-correction.

Now, we examine the data treatment of hydrous glasses showing the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band at  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ . In resin embedded glass chips, the background topology is strongly dependent on glass absorptivity and shows the highest inclination in rhyolite because of fluorescence from underlying materials (Fig. 3a). This effect is particularly prominent in our pseudo-confocal system. In all analysed glasses, the background is better fitted by a cubic baseline (Fig. 3b and c). The background of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band is possibly approximated using a linear function (Thomas, 2000; Severs et al., 2007) only in some highly absorbing iron-rich glasses.

### 3. MODELLING OF CALIBRATION PROCEDURES

In this section, we review some general considerations about calibration procedures for the Raman quantitative determination of water (as iron species and others) in glasses. We identify the main parameters which control the compositional dependence of the calibration methods and quantify their effects.

In Raman spectroscopy,  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  is assumed to be a proxy for the total hydrogen dissolved in glasses in the form of multiple  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$  species. The simplest calibration procedure is based on the measurement of the height of the total water ( $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$ ) band that can be written as:

$$I_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}} = k \times C_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}} + q \quad (1)$$

with  $k = I_0 \times K(\nu) \times \sigma$  where  $I_0$  is the laser power exciting the sample,  $K(\nu)$  is a response function of optics and spectrometer,  $\sigma$  is the molar scattering power of water integrated in the observation sphere (integral cross-section),  $q$  is the focusing systematic error (Fig. 1b) and  $C$  is the total water weight concentration. Eq. (1) is valid if the laser beam is focused on the sample surface, only.

Using the *external calibration* procedure Eq. (1) reduces to

$$\frac{I_{\text{samp}}}{I_{\text{std}}} = \frac{\sigma_{\text{samp}}}{\sigma_{\text{std}}} \times \frac{C_{\text{samp}}}{C_{\text{std}}} \quad (2)$$

This equation is valid if  $q$  is zero (no focusing errors) or if the focusing error is identical on both the unknown and the standard ( $q_{\text{samp}} = q_{\text{std}}$ ), and if the compositions of both the unknown sample and standard are closely similar owing

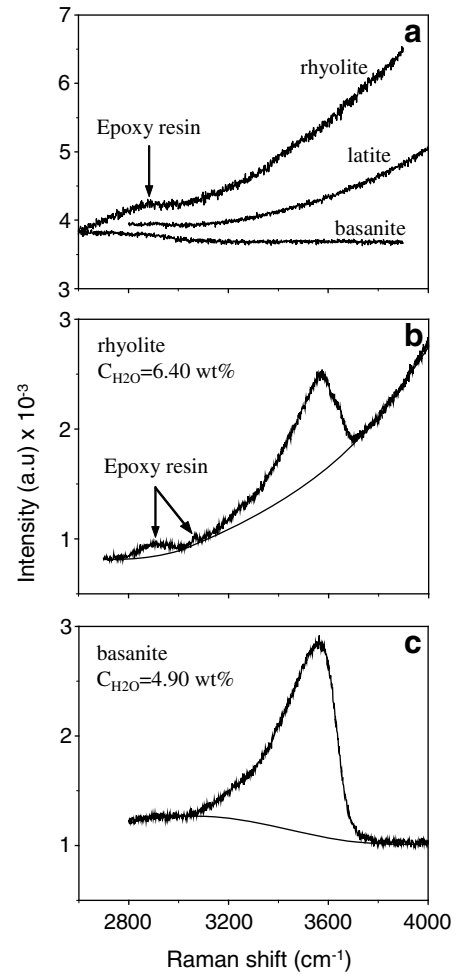


Fig. 3. (a) Raman spectra of dry glass samples with decreasing transparency from rhyolite to basanite. Fluorescence backgrounds are produced by the excitation of embedding resin and are best fitted by a cubic baseline. Comparison between uncorrected Raman spectra with the appropriate baseline correction for (b) a metaluminous rhyolite glass with 6.40 wt% of water content and (c) a basanitic Sommatia glass with 4.90 wt% of water content demonstrates that a linear baseline approximate the background only in dark mafic glasses. All the absolute intensities have been divided by 1000.

to the dependence of the scattering cross-section  $\sigma$  on glass composition. Furthermore, external calibration requires an accurate determination of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band height on both the standard and the unknown sample.

Using internal calibration overcomes possible focusing bias. In such a procedure, the height of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band is scaled to that of a reference band (RB, e.g. the LF or HF bands of glasses):

$$\frac{I_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}}}{I_{\text{RB}}} = \frac{k \times C_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}} + q}{I_{\text{RB}}^0 + m_1 \times C_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}}} \quad (3)$$

where  $I_{\text{RB}}$  is the height of the reference band (LF or HF) in the hydrous glass,  $I_{\text{RB}}^0$  in anhydrous glass, and  $m$  is the parameter sensitive to the effect of water (or other species) on glass polymerisation and thus on  $I_{\text{RB}}^0$ . In this equation, the compositional dependence arises from: (i) the possible

dependence of  $H_2O_T$  cross-section and speciation on the glass composition; (ii) the change of  $I_{RB}^0$  with glass bulk composition; and (iii) the possible intensity variation of the reference band with total water content, for a given bulk composition. In a given set of reference glasses,  $I_{RB}$  changes with increasing  $H_2O_T$  concentration because of the well-known influence of dissolved water on glass structure. A decrease of  $I_{RB}$  has the most drastic effect on the calibration curves (i.e.  $m = -90$ ; Fig. 4a). Hence, non-linear calibration established on an incomplete set of reference glasses can result in apparent lines that intercept one of the diagram axes. Moreover, the parameter  $m$  is sensitive to the dissolved water concentration in our experimental range (0–7 wt%), the water speciation and its relative effect on glass structure (as ferric iron content). The occurrence of these phenomena can be detected as clear kinks in the evolution of the  $I_{H_2O_T}/I_{RB}$  with increasing water whose shape again will depend on the decreasing or increasing effect of water on  $I_{RB}$  (Fig. 4b). The application of the internal procedure to the analysis of an unknown clearly requires that the sample has a bulk composition as close as possible to that of the standard (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a) and that the dissolved analyte has only minor effect on glass structure in the concentration range of interest.

In a previous work, we have shown that the height ratio between the two main reference bands observed in Raman spectra of natural aluminosilicate glasses decreases with increasing depolymerisation (Di Muro et al., 2006b). We can, therefore, rearrange Eq. (3) in the form:

$$\frac{I_{H_2O_T}}{I_{LF}/I_{HF}} = (k \times C_{H_2O_T} + q) \cdot \left( \frac{I_{HF}^0 + m_2 \times C_{H_2O_T}}{I_{LF}^0 + m_1 \times C_{H_2O_T}} \right) = \frac{k \times C_{H_2O_T} + q}{f(NBO/T; SM)} \quad (4)$$

The function  $f$  that describes the evolution of the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio with a structural/compositional parameter such as NBO/T or SM is derived in the following paragraphs. This approach allows us to either define calibration lines

adapted to the unknown composition on the basis of the only knowledge of the parameter  $k$  (Eq. (4)) or to calculate the water concentration in an unknown glass sample as:

$$C_{H_2O_T} = \frac{[(f(NBO/T; SM) \times I_{H_2O_T \text{ samp}} / (I_{LF \text{ samp}} / I_{HF \text{ samp}})) - q]}{k} \quad (5)$$

In this last case, an iterative procedure is required to adjust the structural parameter to the estimated water content.

#### 4. SPECTRAL EVOLUTION WITH BULK COMPOSITIONS

In our study, the influence of the bulk sample composition is expressed through two different composition-dependent parameters, NBO/T and SM, commonly used to represent, at a first approximation, the degree of polymerisation of the silicate framework.

For dry glasses, these parameters were tentatively calculated assuming that all  $Fe^{3+}$  acts as a network-former cation and  $Fe^{2+}$  as a network-modifier. It is however known that, in highly depolymerised silicate melts,  $Fe^{2+}$  could act as network-former (Cooney and Sharma, 1990). We also assumed that half of the  $FeO_{tot}$  (in wt%) partitions as FeO and the other half as  $Fe_2O_3$ , that implies a nearly constant  $[Fe_2O_3/(FeO + Fe_2O_3)]$  mass ratio value of about 0.5. The latter value is realistic and fits with the average iron oxidation state of most of the synthesised anhydrous glasses (D. Giordano). Note a deviation from this value of 0.5 may introduce scattering at intermediate values of NBO/T and SM (e.g. Fig. 6). Instead, we used the measured ferric/ferrous ratios in the case of the two basaltic glass sets having variable oxidation state.

For hydrous glasses, the structural parameters were calculated for “dry” composition in order to allow a quick comparison in terms of bulk compositions between hydrous and dry glass sets.

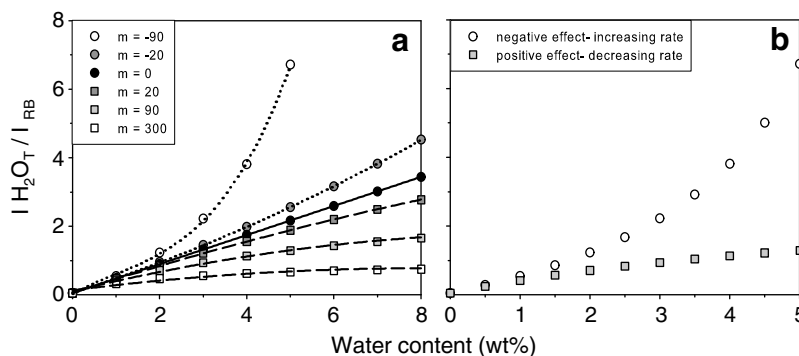


Fig. 4. Variation in the height of the  $H_2O_T$  band normalised to the height of a reference band (RB) with variable sensitivity ( $m$ ) to the dissolved water content as defined by Eq. (3). (a) The solid line represents calibration with no water effect on glass structure and thus on height of the reference band. The other curves show the respective effect of the linear increase (dashed) or decrease (dotted) of the reference band intensity with increasing water content. Sensitivity of reference bands often changes with large variations in water content. The combined positive and negative effects on  $I_{RB}$  have been compared in the plot (b) with  $m$  value of 90 and  $-90$ . The parameters  $k$  and  $q$  correspond to those measured in our most depolymerised glass set (Sommata basanite) where  $I_{RB}^0$  is the intensity of the water-poor basanite samples (0.79 wt%).



#### 4.1. Composition influence in anhydrous glasses

Fig. 5a shows the general evolution of the HF and LF bands related to vibrations of the glass network for three variously depolymerised melts from rhyolite to basanite. With increasing depolymerisation, the LF band broadens, shifts to higher frequency and decreases in height. In our glass set, the position of the LF band progressively shifts from 485 to 500  $\text{cm}^{-1}$  in glasses with NBO/T ranging from 0.01 to 0.15. The LF band broadening with increasing NBO/T is mostly due to the increase in intensity of a mode at  $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ . This mode prevails in highly depolymerised basanitic and tephritic glasses ( $0.5 < \text{NBO/T} < 1.16$ ). Whilst the LF height decreases, the height of the HF envelope increases and the massif shifts to lower frequency. In Si, Al-rich and iron-poor rhyolitic glasses, the HF envelope peaks at 995–1030  $\text{cm}^{-1}$  and has a marked shoulder at

1100–1150  $\text{cm}^{-1}$ . With increasing NBO/T and total iron content, the low-frequency side of the HF envelope becomes increasingly intense and the band position moves at 950–960  $\text{cm}^{-1}$ . With a change from low- to high-NBO/T in glasses, the intermediate band shifts from 800 to 700  $\text{cm}^{-1}$ . The observed trend from rhyolite to basanite is coherent with progressive depolymerisation of the glasses and increasing amounts of iron in the silicate network. The increase in height and negative shift of the HF band essentially reflect the augmentation of  $Q^n$  units with low  $n$  and the enhanced presence of iron in fourfold coordination. The  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio exponentially decreases from 3 to 2 in low NBO/T rhyolitic glasses and down to 0.6–0.3 in high NBO/T mafic basanites and tephrites (Fig. 6a). The rate of decrease is very abrupt in the NBO/T range 0–0.1, while the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio becomes almost constant in high NBO/T glasses. A comparable but smoother global evolution is

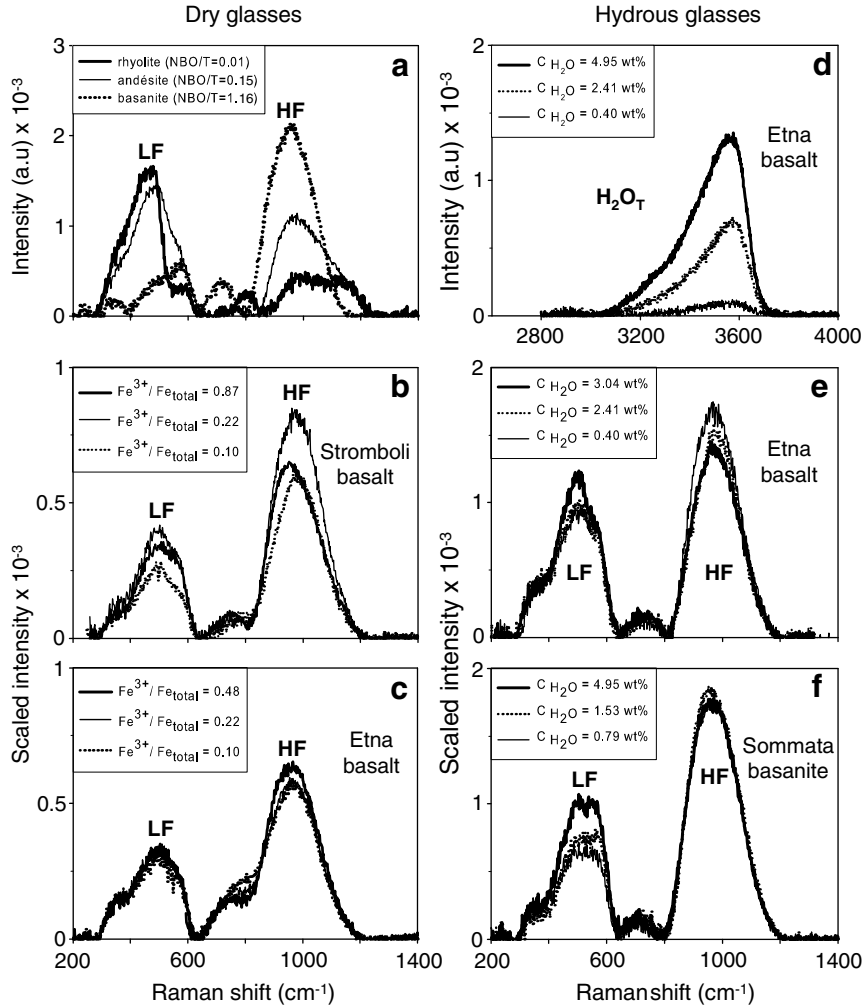


Fig. 5. Unpolarised Raman spectra of anhydrous and hydrous glasses after subtraction of the cubic B baseline. Raman spectra of anhydrous glasses including (a) Rattlesnake metaluminous rhyolite, Montserrat andesite, and Eifel basanite. Raman spectra of anhydrous glasses with variable iron oxidation state from (b) Stromboli and (c) Etna basalts, respectively. High frequency Raman spectra of Etna water-bearing basalts (d). Low frequency Raman spectra of water-bearing Etna basalts (e) and Sommatà basanite (f) with increasing water content. Minor intensity fluctuations due to focusing errors are corrected by normalising the intensity of LF and HF bands to the intermediate region ( $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ) whose intensity mainly depends on glass silica content.

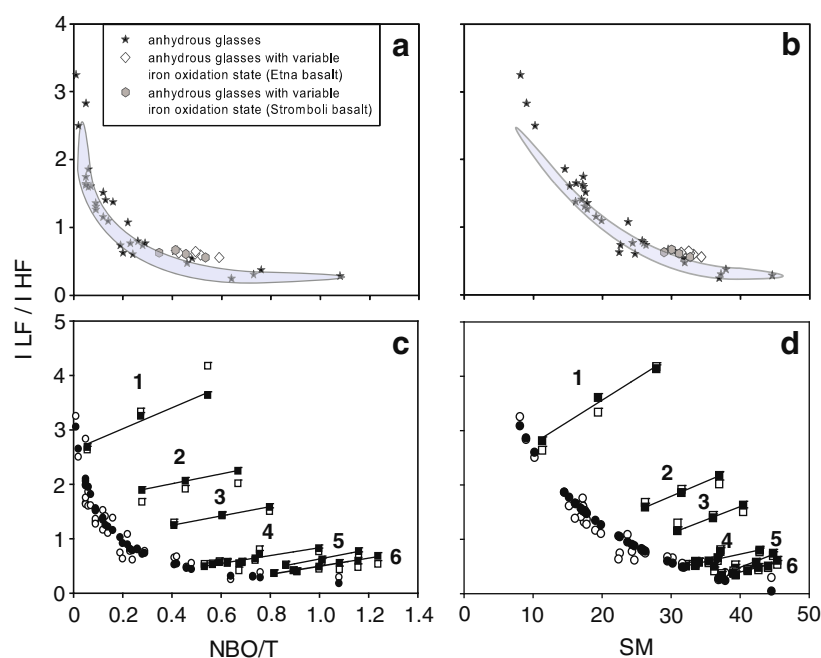


Fig. 6. Measured variation of height (symbols) and area (shadowed area) ratios of the two main bands related to vibration of the glass network (LF, low frequency; HF, high frequency), as a function of glass polymerisation expressed as (a) NBO/T (non-bridging oxygen per tetrahedron) and (b) SM (sum of network modifiers) in natural anhydrous glasses. Comparison between calculated (filled symbols) and measured (open symbols)  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio vs. (c) NBO/T and (d) SM parameters. Numbers in the plots (c) and (d) refer to the set of hydrous glasses: (1) rhyolite; (2) Pompei iron-poor phonolite; (3) Pollena iron-rich phonolite; (4) Etna basalt; (5) Vesuvius tephrite; (6) Sommatà basanite. Note that the wavenumber, at which the height of LF and HF bands are measured, shifts with bulk glass composition and water content.

observed when considering the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio evolution as a function of SM (Fig. 6b). We observe the same feature when the area ratio (shadowed area) is considered. The adoption of the SM parameter to describe the structural changes reduces the standard deviation from the general trend to <10%. The main difference between height and area ratios is found in highly polymerised glasses, the determination of band areas resulting in smaller increase of  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio with decreasing NBO/T or SM (Fig. 6a and b). On the basis of the observed trends, the LF envelope is the ideal reference band for internal calibrations for glasses with NBO/T < 0.2 such as rhyolites, trachytes, iron-poor phonolites, dacites, andesites and latites. Conversely, the HF envelope becomes a potential reference band for more depolymerised ( $0.2 < \text{NBO/T} < 1.1$ ) intermediate and mafic glasses. Moreover, on the basis of the decrease in the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio we can expect a significant effect of bulk chemical composition on internal Raman calibrations in polymerised glasses with NBO/T < 0.2 and a reduced composition dependence at higher NBO/T.

#### 4.2. Influence of iron oxidation state

As discussed above (Section 2.2.2.), the glass iron oxidation state potentially affects the Raman spectra topology and particularly the HF envelop. We have thus explored such an effect by analysing the two sets of anhydrous basaltic glasses with variable  $[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T]$  ratios, significantly differing in their NBO/T and SM values. Both parameters

decrease with addition of increasing amounts of  $\text{Fe}^{3+}$ , assuming that this species acts as a network-former, while  $\text{Fe}^{2+}$  plays essentially a role of network modifier (Table 1b). The NBO/T and SM values vary, respectively, in the range 0.35–0.53 (>33%) and 28.9–32.7 (~13%) in the Stromboli glasses and 0.43–0.59 (>37%) and 31.4–34.2 (~10%) in the Etna samples. Raman spectra of these basalts reveal only minor changes in band position, shape and height. The evolution of the spectra topology as a function of iron oxidation states is small for both glass sets, although some modifications are noticed in the Stromboli basalt (Fig. 5b and c). The LF and HF band positions remain fixed at  $497 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  (LF of Str and Et sets) and  $972 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  (HF of Et set) in the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$  ratio range 0.05–0.50. Only the HF band of Str glasses is affected by a negative shift of  $40 \text{ cm}^{-1}$  (from 997 to 959  $\text{cm}^{-1}$ ) in the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$  range 0.05–0.87 (Fig. 5b). In Stromboli glasses, moderate broadening of the LF band occurs with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$  ratios because of the intensity increase of a shoulder at about 560  $\text{cm}^{-1}$ .

The relative heights of LF and HF envelopes linearly increase in the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$  ratio range 0.05–0.46 and then remain constant in more oxidised glasses (Table 1b). An increase in  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio of 19–22% is measured in the basaltic glass (Str, Et) sets. Increase of the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio in the basaltic glasses with decreasing NBO/T or SM produces only a slight displacement of their representative points along the general trend evolution of the dry glasses (Fig. 6a and b). These results support the idea that in

natural mafic glasses, bulk composition rather than the iron oxidation state controls the main evolution of the topology of Raman spectra. Instead, noticeable evolution of the Raman spectra topology and a strong linear increase of the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio has been demonstrated by Magnien et al. (2006) in Al-free synthetic mafic glasses (NBO/T: 1.9–1.2) in the  $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--FeO}$  system and in natural iron-rich peralkaline rhyolites (Di Muro et al., 2008). The reduced sensitivity of the Raman spectra recorded in our natural basaltic glasses with respect to iron oxidation state could be explained by the competition between Al and Fe as network formers. The absence of Al in the system studied by Magnien et al. (2006) is likely to favour stronger and faster variation of the glass structure as a function  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$  ratios.

### 4.3. Influence of water content on Raman spectra

#### 4.3.1. The OH– $\text{H}_2\text{O}$ stretching domain (3000–4000 $\text{cm}^{-1}$ )

In all water-bearing glasses, increasing the amount of dissolved water induces a change in the peak position, height, area and the shape of the OH-stretching band. That also introduce proportional increase of both height and area of the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band (Fig. 5d).

Increasing OH/ $\text{H}_2\text{O}_m$  ratios and H-bonding strength from high to low hydrated glasses likely control the topological evolution of this band (Chabiron et al., 2004; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a). Decreasing  $\text{H}_2\text{O}_T$  concentration, in the range between 7–5 and 1.2 wt% causes a small positive shift of 10–20  $\text{cm}^{-1}$  with respect to 3550  $\text{cm}^{-1}$  in all glass sets except the Fe-rich “Pollena” phonolite for which the shift is larger (30  $\text{cm}^{-1}$ ) within a more restricted range of dissolved water content ( $\text{H}_2\text{O}_T$ : 6.7–2.5 wt%). In water-poor glasses (<1.2 wt%), a different evolution is observed. With decreasing water concentrations the shift becomes slightly negative from 3570 to 3560  $\text{cm}^{-1}$  for a  $\text{H}_2\text{O}_T$  content varying from 0.8 to 0.4 wt% in the basaltic Et glasses. Larger negative shifts and evolution from uni- to poly-modality of the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band were already reported for water-poor (<0.9 wt%) phonolites (Di Muro et al., 2006a) and rhyolites (Arias et al., 2006). In the present study, the occurrence of polymodality with decreasing  $\text{H}_2\text{O}_T$  content has not been observed in the mafic glasses and the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band always defines one asymmetric band. Finally, the asymmetric  $\text{H}_2\text{O}_T$  band of water-rich glasses (7–5 wt%) of rhyolitic, basaltic, tephritic and basanitic composition peaks at 3550–3570  $\text{cm}^{-1}$ , while its position is shifted to a lower frequency (3500–3510  $\text{cm}^{-1}$ ) in phonolites.

#### 4.3.2. The silicate network domain (180–1300 $\text{cm}^{-1}$ )

The evolution of the Raman spectra topology with  $\text{H}_2\text{O}_T$  contents in natural silicic glasses (rhyolites and phonolites) has already been described in detail in Di Muro et al. (2006a,b). Following these authors, the topology of both LF and HF envelopes in the most polymerised systems (rhyolites) undergoes pronounced changes with increasing water contents. The aspect ratio (height/half-width) of the LF band increases, and its position displays a marked positive shift, possibly related to a decrease in the average T–O–T angle

(McMillan and Remmele, 1986). The relative proportions of the bands forming the HF envelope changes with a strong increase of a line at  $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$ , possibly related to the formation of T–OH units (Zotov and Keppler, 1998).

Here, we focus on the topological evolution of the three available sets of hydrous mafic glasses (Etna basalt, Vesuvius tephrite and Sommata basanite). Topological effects of increasing amounts of  $\text{H}_2\text{O}_T$  differ in the three glass sets.

In the Etna basalt set, the height of the LF envelope increases when water contents increase from 0.4 to 3.04 wt% whereas the HF envelope decreases (Fig. 5e). Both in the HF and LF domain, the height variations can be observed with no frequency position changes (LF: 505  $\text{cm}^{-1}$ ; HF: 967  $\text{cm}^{-1}$ ).

In the Vesuvius tephrite (not shown here), both LF and HF envelopes decrease in height with increasing  $\text{H}_2\text{O}_T$ . The decrease of the LF massif is associated with an increase of the height ratio between the 490  $\text{cm}^{-1}$  band and its shoulder at 560  $\text{cm}^{-1}$ . As in the Etna basalt set, these two main bands are not affected by any shift and peak at 491  $\text{cm}^{-1}$  for the LF band and 955  $\text{cm}^{-1}$  for the HF band.

In the Sommata basanite series, the LF height envelope increases with increasing  $\text{H}_2\text{O}_T$  (Fig. 5f). This variation is associated with an increase in height of the 550  $\text{cm}^{-1}$  shoulder. In the glass with the highest water content (4.95 wt%), the 490 and 550  $\text{cm}^{-1}$  bands are split and form a distinct doublet on the LF envelope. The HF height decreases only slightly and its position remains fixed at 964  $\text{cm}^{-1}$ .

As shown above, the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio is positively correlated with glass polymerisation. The dissolution of increasing amounts of water, a potentially depolymerising agent, produces a counterintuitive linear increase in the  $I_{LF}/I_{HF}$  ratio in all glass sets (Fig. 6c and d). As already observed by Giordano et al. (2008), this pattern suggests that, although water is normally considered to act as a network modifier, it plays a somewhat different role in the structure of the silicate melts relative to other network-modifying cations. However, the rate of  $I_{LF}/I_{HF}$  increase per weight percent dissolved  $\text{H}_2\text{O}_T$  depends on the initial (dry) glass degree of polymerisation as it increases from 15–16% in silicic glasses to 32–46% in mafic glasses (Table 1c). The observed spectra evolution in the less depolymerised glass set of mafic glasses (Etna basalt) closely resembles that found by Mysen and Virgo (1980) in synthetic soda-melilite glasses ( $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ ). These authors explained the shape evolution and height decrease of the HF band as the effect of water dissolution to form OH groups associated with  $\text{Si}^{4+}$  and modification of the ratio between  $Q^4$  and  $Q^3$  units. Spectra deconvolution of the most depolymerised glasses (tephrite and basanite) reveals that the observed height changes of the LF and HF bands are mainly controlled by two components at 570 and 1000  $\text{cm}^{-1}$ . The intensity of the high-frequency side of the LF envelope has classically been correlated with glass depolymerisation (Mysen, 1988). The band near 1000  $\text{cm}^{-1}$  has been attributed to T–OH stretching (Stolen and Walrafen, 1976; Mysen and Virgo, 1980; Mysen et al., 1980a). Hence, our data suggest that the proportion of water dissolved as silenols (T–OH) decreases with increasing glass depolymerisation.

#### 4.4. Prediction of $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$ ratio

Fig. 6a and b show the evolution of  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio for anhydrous glasses that can be easily predicted by using simple expressions. In particular, the variation of the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio as a function of the NBO/T and the SM parameters ( $f(\text{NBO/T}; \text{SM})$  of Eqs. (4) and (5)) can be expressed by equations of the following form:

$$\text{LF/HF} = a + \frac{a1}{1 + a2 \times (\text{NBO/T})_{\text{dry}}} \quad (6)$$

and

$$\text{LF/HF} = b + \frac{b1}{b2 + \text{SM}_{\text{dry}}} \quad (7)$$

where  $\text{SM}_{\text{dry}}$  and  $\text{NBO/T}_{\text{dry}}$  are the values of polymerisation degree parameters for dry compositions and  $a$ ,  $a1$ ,  $a2$ ,  $b$ ,  $b1$ ,  $b2$  are the adjustable parameters.

On the other hand, Fig. 6c and d show the evolution of the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio measured in glass samples having variable amounts of dissolved water (i.e. from anhydrous to about 7 wt%).

The evolution of the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio for the whole range of anhydrous and hydrous composition investigated here can be predicted using the Eqs. (8) and (9), as it follows:

$$\text{LF/HF} = \left( A1 + \frac{B1}{1 + C1 \times (\text{NBO/T})_{\text{dry}}} \right) + (D1 \times N_{\text{H}_2\text{O}}^2 + E1 \times N_{\text{H}_2\text{O}} + F1) \quad (8)$$

and

$$\text{LF/HF} = \left( A2 + \frac{B2}{C2 + \text{SM}_{\text{dry}}} \right) \times (1 + D2 \times N_{\text{H}_2\text{O}}^2 + E2 \times N_{\text{H}_2\text{O}} + F2) \quad (9)$$

where  $A1$ ,  $A2$ ,  $B1$ ,  $B2$ ,  $C1$ ,  $C2$ ,  $D1$ ,  $D2$ ,  $E1$ ,  $E2$ ,  $F1$ ,  $F2$  are adjustable parameters as reported in Table 3;  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  (in mole%) is the amount of water dissolved in the glass and  $\text{SM}_{\text{dry}}$  and  $\text{NBO/T}_{\text{dry}}$  are calculated values as at Eqs. (6) and (7).

There is an excellent agreement between the measured and the predicted values of the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio. This ratio also increases with addition of water and it is positively correlated with the values of the NBO/T and SM parameters. The following expressions of the  $f(\text{NBO/T}; \text{SM})$  are used to describe the  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  ratio variation also as a function of water content.

### 5. INFLUENCE OF SPECTRAL TREATMENT AND GLASS COMPOSITION ON MICRO-RAMAN CALIBRATION PROCEDURES

#### 5.1. Effect of spectral treatment

In this section we consider the effects of data correction and band characterisation (area or intensity) on the linearity and composition dependence of the calibration lines for the determination of the water content in depolymerised glasses.

##### 5.1.1. Uncorrected vs. Long-corrected spectra

Fig. 7 shows the calibration curves for water determination in mafic glasses based on raw and Long-corrected band heights. The calibration curves have much steeper slopes when using Long-corrected data than uncorrected raw data using both LF (Fig. 7a and b) and HF (Fig. 7c and d) as internal calibration reference bands. Moreover, the slope variation and splitting are more pronounced when using both the Long-corrected data treatment and the HF band for  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  normalisation (Fig. 7c and d). Instead, a single calibration curve fits our data points for mafic glasses having water contents between 1 and 5 wt% when LF is selected as the reference band (Fig. 7a and b). A clear kink is observed in Fig. 7a and b for low water contents (<1 wt%) because of the non-linear increase of  $I_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}}/I_{\text{LF}}$  ratio with water content as discussed above. In contrast, calibration curves for which the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band is normalised to the HF band converge to the axis origin (Fig. 7c and d).

##### 5.1.2. Comparison between area- and intensity-based calibration curves

Fig. 8 shows the calibration lines derived from both internal and external procedures. All the data can be fitted with one single line when using external calibrations based on measurement of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band height (Fig. 8a and b). Linear regression of area data is slightly worse than that of height data because of the larger error associated with area measurements and possible compositional effect.

Internal calibrations of the total water band height (Fig. 8c and e) and area (Fig. 8d and f) normalised to either LF or HF bands show that area data treatment enhances the composition dependence of water calibration procedures. This effect is particularly significant in the calibrations for the analysis of depolymerised glasses (Fig. 8e and f). A single polynomial fit describes the evolution of the  $I_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}}/I_{\text{LF}}$  height ratio with increasing dissolved water content (Fig. 8c).

#### 5.2. Effect of glass composition

In the previous section, we have shown that calibrations based on Long-corrected data and area measurements have larger composition dependence than those derived from uncorrected band intensities. Accordingly, only intensity data, derived from uncorrected spectra, are considered in the following discussion. Band intensities, intensity ratios and corresponding errors are reported for each glass sample in Table 2.

##### 5.2.1. External calibration

Hydrous glass sets of basaltic, basanitic, tephritic, phonolitic and rhyolitic composition, define a single linear calibration passing through the axis origin when the height of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band is correlated with the total water content (Fig. 8a and b). This method appears to be very effective in reducing chemical composition dependence of micro-Raman calibration. It should be noted that the observed data scattering is due to small differences in beam focusing and/or laser energy from one session of measurement to another one. Actually, the difference in slopes of calibration lines of

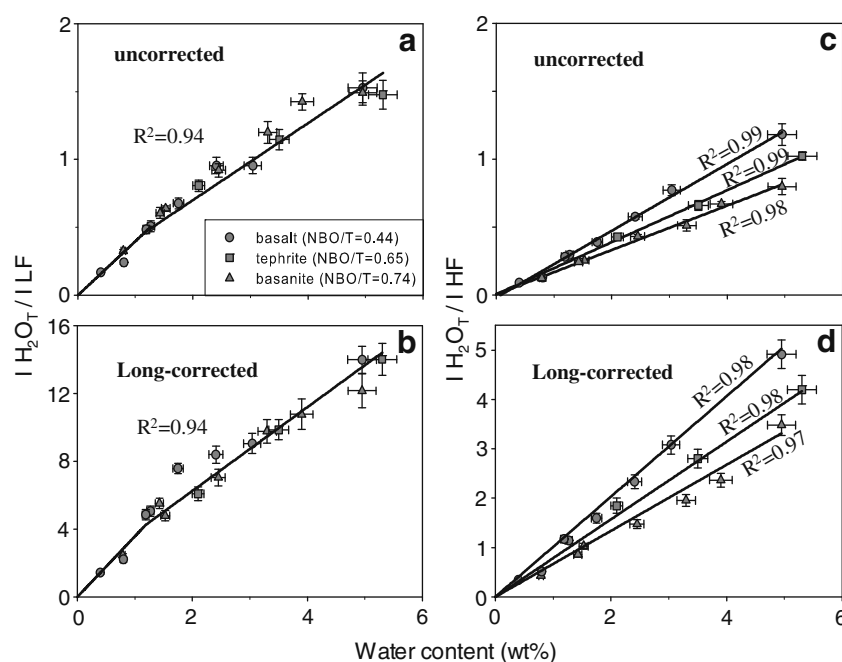


Fig. 7. Internal calibration lines for water analysis in mafic glasses using LF and HF as reference bands for uncorrected spectra (a and c) and Long-corrected spectra (b and d).  $I_{H_2O_T}$ ,  $I_{LF}$  and  $I_{HF}$  values correspond to the height of main Raman bands. Note the very different scales of the plots of uncorrected and Long-corrected data. These latter give rises to much steeper slopes compared to uncorrected data.

transparent (polymerised) and absorbing (depolymerised) glasses is mainly due to these combined effects. We have verified that all samples, regardless of their compositions, should be aligned along the same calibration curve if analysed during the same session and under the same analytical conditions. Moreover, the apparent positive intercept observed for transparent glasses is related to bias introduced by the focusing error on the band height measurement (Fig. 1b). Actually, in colourless glasses the  $H_2O_T$  band height increases by about 50% in the first 3  $\mu m$  whereas the absorption in coloured glasses is already significant at this depth. Hence, errors in focusing on the surface in transparent glasses easily overestimate the  $H_2O_T$  band height. In order to overcome this problem, the laser beam could be focused at the depth where the signal intensity achieves its maximum value (5  $\mu m$  in transparent glasses). However, this depth changes with glass composition and analytical setting (e.g. confocality, laser wavelength). Moreover, focusing in depth does not represent a viable procedure for the analysis of micro-crystallised or micro-vesicular samples. Hence, in order to avoid a significant effect of the glass absorptivity on the measured height of the  $H_2O_T$  band, the laser beam must be correctly focussed at the sample surface. The positive intercept defines the correction parameter  $q$  in Eq. (1). Our experience, for all analysed glass sets, is that  $q$  becomes zero if very precise focusing on the glass surfaces is achieved.

### 5.2.2. LF internal calibration

Divergence between the calibration curves of polymerised and depolymerised glasses is observed when the height of the  $H_2O_T$  band is normalised to that of the LF envelope as illustrated by the Fig. 8c, in which silicic (rhyolitic, pho-

nolitic) and mafic (basalt, tephrite, basanite) glasses plot on two slightly distinct trends. Calibrations based on band areas (Fig. 8d) exhibit larger composition dependence, but are linear for all compositions. The polynomial calibration line for mafic glasses in Fig. 8c is comparable with that reported for basaltic glasses with 0–4.7 wt%  $H_2O_T$  by Behrens et al. (2006). The bending of the calibration with increasing water contents can be attributed to the dependence of the LF envelope on increasing water content and depolymerisation (Fig. 4). More precisely, in polymerised phonolites, the height of the LF undergoes a smooth and linear decrease with increasing water content:  $\sim 5\%$  in iron-rich phonolites ( $H_2O = 2.5$ – $6.7$  wt%) and  $\sim 10\%$  in iron-poor phonolites ( $H_2O = 2.4$ – $6.8$  wt%, Table 2). On the contrary, the LF height progressively increases to about 45% in basanite in the range 0.79–4.95 wt%  $H_2O_T$  (e.g. Sommata glass, Table 2), following a polynomial function. An intermediate evolution of the LF height with increasing water is observed in Etna basaltic glasses with a decline of about 17% in water-poor glasses (0.40–1.75 wt%), and an increase of 29% at higher water contents (1.75–4.95 wt%). Bending of calibration curves in mafic glasses is thus related to the non-linear effects of water dissolution on glass structure and LF topology.

As a whole, the slopes of LF calibration lines increase with NBO/T values. This trend is clearly related to the progressive decrease of the LF intensity with decreasing polymerisation degree (Fig. 6). Finally, our data suggest that internal calibration using the area of the LF band for normalisation is appropriate for quantifying water content dissolved in both polymerised and depolymerised glasses because: (i) the LF band is very intense and affected by small errors in baseline subtraction at low NBO/T; (ii) the



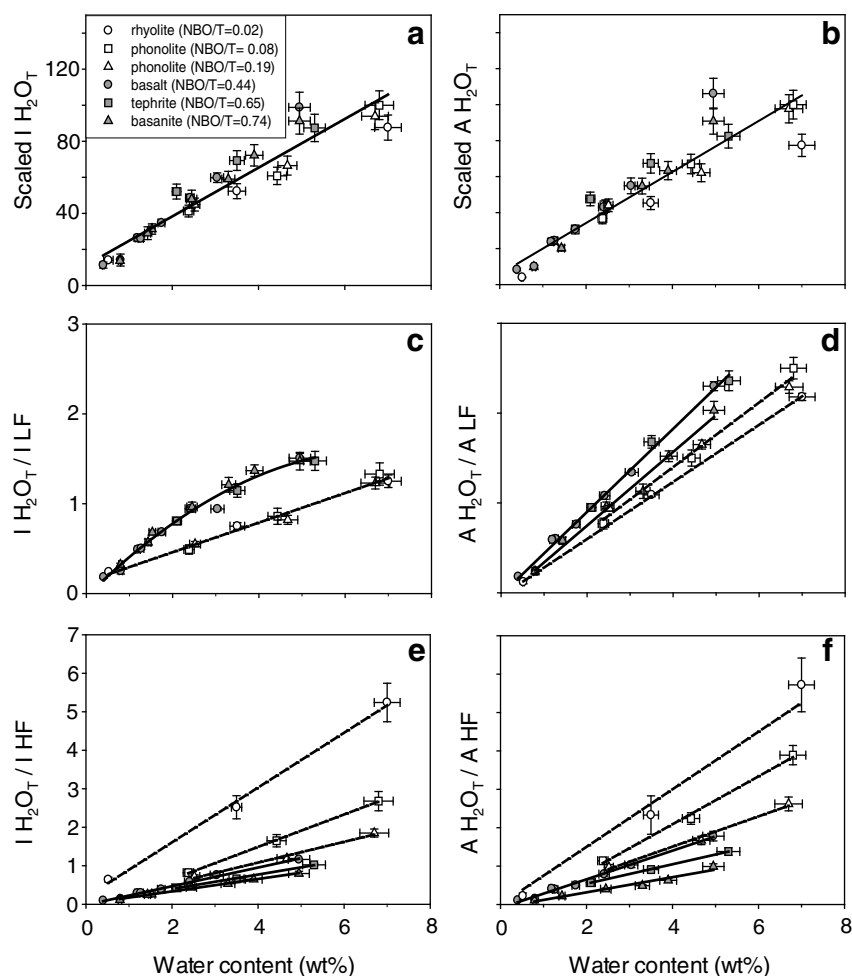


Fig. 8. External calibrations for Raman water analysis on the basis of the absolute measurements of height  $I_{\text{H}_2\text{O}}$  (a) and area  $A_{\text{H}_2\text{O}}$  of the total water band (b). Internal calibration based on the normalised  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band to the height (c) and area (d) of LF band. Internal calibration based on the normalised  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band to the height (e) and area (f) of HF band. In the plots (a) and (b), the intensities were normalised to the maximum value of the measured intensity ( $I_{\text{H}_2\text{O}_\text{T}}$ ) in Pompei phonolitic set (Table 2) during repeated measurements.

water dissolution has a linear effect on the area of this band in all glass sets. In contrast, LF calibrations based on the band heights are questionable for depolymerised glasses.

### 5.2.3. HF internal calibration

All hydrous glasses plot on distinct linear trends when the intensity of the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band is normalised to the HF reference band (Fig. 8e and f). Calibration lines cross the origin axis with a very small scattering ( $R^2$  up to 0.99) and allow precise measurement of total dissolved water content. The slopes decrease with increasing NBO/T and are steeper than with the LF internal calibration. Steep slopes are a pre-requisite for the definition of precise calibrations, but possibly enhance the composition dependence. With this procedure, the three mafic sets and the two phonolitic sets (iron-poor and iron-rich) define diverging calibrations. Composition dependence is higher in calibrations based on band areas (Fig. 8e). Slope decrease is clearly controlled by increasing HF intensity with NBO/T and iron content (Fig. 5a). The observed linearity is instead due to the small

linear decrease in the HF band height with increased water content for each composition (Table 2; Eq. (3)).

The height of the HF bands is inversely proportional to the glass polymerisation degree and, in a complex way, to the iron content and iron oxidation state (Di Muro et al., 2008). We demonstrate that the redox state of iron has negligible effect on the calibration curves of mafic glasses (Fig. 6b). Actually, the HF height increases by only  $\sim 10\%$  with an increase in the  $[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_\text{T}]$  ratio from 0.098 to 0.48 (Et basalt set). The slope of the HF calibration line in Etna basalts would be significantly affected (error bars above 10%) only by iron oxidation changes  $>35\%$ . It becomes even less sensitive to the iron speciation for tephritic and basanitic compositions. Calibrations based on band heights are affected by a limited matrix effect and are the most effective in reducing the influence of heterogeneities in iron oxidation state in both standards and unknowns. The HF band therefore represents the most suitable reference band for the internal calibration procedure when analysing depolymerised glasses.

Table 2  
Total water contents, absolute and relative intensities of main bands ( $\text{H}_2\text{O}_\text{r}$ , LF, HF) measured by Raman spectroscopy in natural hydrous glasses.

Location	Sample	Composition	$\text{H}_2\text{O}$ (wt%)	$I_{\text{H}_2\text{O}_\text{r}}$	$I_{\text{LF}}$	$I_{\text{HF}}$	$I_{\text{H}_2\text{O}_\text{r}}/\text{LF}$	$I_{\text{H}_2\text{O}_\text{r}}/\text{HF}$	$I_{\text{H}_2\text{O}_\text{r}}/(\text{LF}/\text{HF})$
Etna	Etna 4.95	Basalt	$4.95 \pm 0.10$	$1548 \pm 285$	$1028 \pm 174$	$1328 \pm 225$	$1.51 \pm 0.05$	$1.16 \pm 0.02$	$2002 \pm 370$
Etna	EtII-1	Basalt	$3.04 \pm 0.06$	$937 \pm 42$	$998 \pm 63$	$1240 \pm 85$	$0.94 \pm 0.02$	$0.76 \pm 0.01$	$1163 \pm 58$
Etna	EtIII-2a	Basalt	$2.41 \pm 0.05$	$761 \pm 32$	$807 \pm 12$	$1313 \pm 35$	$0.94 \pm 0.04$	$0.58 \pm 0.01$	$1239 \pm 81$
Etna	EtIII-1ab a	Basalt	$1.75 \pm 0.03$	$543 \pm 9$	$794 \pm 19$	$1396 \pm 15$	$0.68 \pm 0.03$	$0.39 \pm 0.01$	$954 \pm 28$
Etna	EtIII-0.5a	Basalt	$1.27 \pm 0.03$	$408 \pm 23$	$815 \pm 46$	$1393 \pm 65$	$0.50 \pm 0.01$	$0.50 \pm 0.01$	$697 \pm 37$
Etna	EtII-6	Basalt	$1.19 \pm 0.02$	$412 \pm 26$	$840 \pm 40$	$1426 \pm 130$	$0.49 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$	$699 \pm 74$
Etna	Etna 0.80	Basalt	$0.80 \pm 0.02$	$221 \pm 52$	$866 \pm 0.0$	$1583 \pm 100$	$0.25 \pm 0.04$	$0.14 \pm 0.03$	$402 \pm 77$
Etna	Etna 0.40	Basalt	$0.40 \pm 0.01$	$177 \pm 26$	$961 \pm 69$	$1795 \pm 135$	$0.18 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$330 \pm 49$
Vesuvius	Run1#1	Tephrite	$5.30 \pm 0.10$	$1370 \pm 195$	$929 \pm 133$	$1336 \pm 165$	$1.48 \pm 0.11$	$1.02 \pm 0.03$	$1972 \pm 282$
Vesuvius	Run7#1	Tephrite	$3.50 \pm 0.07$	$1086 \pm 85$	$947 \pm 71$	$1646 \pm 160$	$1.15 \pm 0.07$	$0.66 \pm 0.04$	$1888 \pm 206$
Vesuvius	Run8#1	Tephrite	$2.10 \pm 0.04$	$816 \pm 64$	$1009 \pm 59$	$1904 \pm 120$	$0.81 \pm 0.04$	$0.43 \pm 0.01$	$1539 \pm 157$
Sommata	Som 1	Basanite	$4.95 \pm 0.10$	$1429 \pm 220$	$968 \pm 105$	$1791 \pm 270$	$1.47 \pm 0.10$	$0.80 \pm 0.06$	$2642 \pm 492$
Sommata	Som 16	Basanite	$3.90 \pm 0.08$	$1132 \pm 92$	$827 \pm 74$	$1742 \pm 173$	$1.37 \pm 0.06$	$0.65 \pm 0.02$	$2383 \pm 38$
Sommata	Som 13	Basanite	$3.30 \pm 0.06$	$925 \pm 67$	$764 \pm 75$	$1734 \pm 203$	$1.21 \pm 0.08$	$0.53 \pm 0.04$	$2099 \pm 231$
Sommata	Som 14	Basanite	$2.45 \pm 0.05$	$751 \pm 77$	$780 \pm 72$	$1718 \pm 160$	$0.96 \pm 0.05$	$0.44 \pm 0.01$	$1657 \pm 230$
Sommata	Som 15	Basanite	$1.53 \pm 0.03$	$491 \pm 43$	$720 \pm 69$	$1805 \pm 218$	$0.62 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.01$	$1805 \pm 2180$
Sommata	Som 5	Basanite	$1.43 \pm 0.03$	$454 \pm 55$	$792 \pm 75$	$1898 \pm 220$	$0.63 \pm 0.04$	$0.25 \pm 0.01$	$1175 \pm 130$
Sommata	Som 6	Basanite	$0.79 \pm 0.02$	$214 \pm 16$	$664 \pm 63$	$1808 \pm 155$	$0.32 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.02$	$581 \pm 45$
Pompei	79AD	Phonolite	$6.80 \pm 0.14$	$1883 \pm 180$	$1178 \pm 180$	$610 \pm 69$	$1.60 \pm 0.12$	$3.09 \pm 0.31$	$975 \pm 62$
Pompei	79AD	Phonolite	$4.43 \pm 0.09$	$1315 \pm 130$	$1298 \pm 167$	$675 \pm 64$	$1.01 \pm 0.09$	$1.95 \pm 0.19$	$684 \pm 28$
Pompei	79AD	Phonolite	$2.38 \pm 0.05$	$779 \pm 68$	$1327 \pm 175$	$788 \pm 79$	$0.59 \pm 0.05$	$0.59 \pm 0.05$	$463 \pm 35$
Pollena	472AD	Phonolite	$6.70 \pm 0.13$	$1837 \pm 152$	$1199 \pm 151$	$796 \pm 75$	$1.53 \pm 0.07$	$2.31 \pm 0.12$	$1220 \pm 84$
Pollena	472AD	Phonolite	$4.67 \pm 0.10$	$1392 \pm 130$	$1266 \pm 165$	$879 \pm 82$	$1.10 \pm 0.05$	$1.58 \pm 0.09$	$966 \pm 42$
Pollena	472AD	Phonolite	$2.52 \pm 0.06$	$775 \pm 72$	$1276 \pm 170$	$982 \pm 95$	$0.61 \pm 0.03$	$0.79 \pm 0.05$	$596 \pm 36$
Turkey	GD	Metal. rhyolite	$7.00 \pm 0.15$	$1625 \pm 30$	$1016 \pm 122$	$243 \pm 21$	$1.66 \pm 0.01$	$6.68 \pm 0.06$	$389 \pm 60$
Mexico	M77	Metal. rhyolite	$3.50 \pm 0.07$	$972 \pm 85$	$1081 \pm 128$	$324 \pm 28$	$0.90 \pm 0.02$	$3.00 \pm 0.04$	$291 \pm 50$
Lipari	LIP	Metal. rhyolite	$0.52 \pm 0.01$	$263 \pm 20$	$907 \pm 109$	$343 \pm 31$	$0.29 \pm 0.02$	$0.77 \pm 0.04$	$99 \pm 9$

Table 3

Adjustable parameter values of the  $I_{LF}/I_{HF}$  modelling as a function of structural parameters.

Parameters	A1	B1	C1	D1	E1	F1
Values (NBO/T)	−3.34	3.18	9.78	0.0001	0.0235	3.2615
Parameters	A2	B2	C2	D2	E2	F2
Values (SM)	−1.49	80.2	9.46	0	0.0103	0

## 6. CALCULATION OF DISSOLVED WATER CONTENT: A NEW APPROACH

### 6.1. Prediction of calibration line slope

Here, we examine variations in the calibration line slopes when using the HF internal calibration methods as a function of NBO/T and SM parameters (Fig. 9). The LF band normalisation procedure is not effective in predicting the evolution of the calibration line slopes because of the scattering induced by the strong dependency of the LF on glass polymerisation and water content. Instead, the HF internal calibration method provides much better fit providing a means for understanding the relationship between the slope of calibration lines and the glass composition via a structural parameter. The decrease rate of the slope for linear calibrations based on band areas as a function of the compositional parameters NBO/T (Fig. 9a) or SM (Fig. 9b) has been calculated on the basis of: (a) the modelled LF/HF trend (Fig. 6a and b) and the constant slope of external calibrations for water (Fig. 8). The expected trend (dotted curve) fits the literature data and our own calibrations and demonstrates that our model is able to capture the matrix effect that affects the HF procedure of internal calibration. The matrix effect progressively decreases from silicic to intermediate compositions and is very small in mafic glasses. The slope of calibration line can thus be predicted and eventually corrected when the composition of the available glass standard differs from that of the unknown samples. However, this approach would require systematic measurements on three different hydrous sets of standard glasses at least.

### 6.2. Calculation of dissolved water content

Calibration of Eq. (5) allows the construction of a very simple equation able to predict the water concentration ( $C_{H_2O_T}$  in wt%) dissolved in a glass of known bulk composition, such that:

$$C_{H_2O_T} = \frac{(TOT_N) \times (I_{H_2O_N})}{k} \quad (10)$$

where  $TOT_N$  is the expected LF/HF band height ratio of the unknown determined with Eqs. (8) and (9),  $I_{H_2O_N}$  is the ratio  $I_{H_2O}/(I_{LF}/I_{HF})$  measured on the hydrous unknown sample and  $k$  is the slope of Eq. (1). In order to apply the equation: (a) the theoretical evolution of  $TOT_N$  must be calibrated on a set of dry and hydrous glass standards and the composition of the unknown must be assessed; (b)  $k$  is daily calibrated on a set of hydrous standards; and (c)  $I_{H_2O_N}$  is obtained by the measurement on the unknown after baseline subtraction. Such a procedure allows the use of any set of hydrous glass standards even very different from the unknown. However,  $TOT_N$  value includes the sample  $H_2O_T$  content (Eqs. (8) and (9)) that is roughly estimated by using external calibration. Such approximation does not introduce significant error on the final results.

There is good agreement between the water content calculated using Eq. (10) and those determined on the bulk glass fragments by independent methods (Table 1a). The regressions presented in Fig. 10a and b give the following relationship:

$$Y(\text{wt}\%) = 1.0192 \times X(\text{wt}\%) + 0.0786$$

$$\text{Regression data : } r^2 = 0.91; \quad \text{SD} = 0.15; \quad n = 27 \quad (11)$$

$$Y(\text{wt}\%) = 1.0289 \times X(\text{wt}\%) - 0.0857$$

$$\text{Regression data : } r^2 = 0.96; \quad \text{SD} = 0.06; \quad n = 27 \quad (12)$$

where  $X$  is the reference water content,  $Y$  is the predicted water content,  $r$  is the correlation coefficient, SD is the standard deviation of the fit and  $n$  is the number of data points. Eqs. (11) and (12) are obtained as a function of NBO/T and SM parameters, respectively.

A better correlation is observed with the SM parameter than NBO/T. This is consistent with the observation that

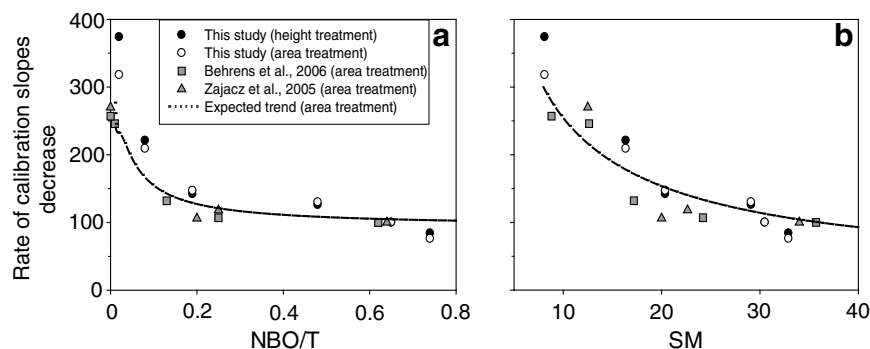


Fig. 9. Evolution of slopes of HF calibration lines based on the normalised areas of  $A_{H_2O}$  ( $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ ) and HF band ( $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ ) vs. NBO/T (a) and SM (b) parameters. The expected trend (dotted curve) is modelled using the Eqs. (1), (6) and (7) calibrated on the studied set of glass standards with an area treatment. For comparison each set of measurement has been scaled to values obtained on glasses with approximately the same NBO/T ( $\sim 0.62$ ).



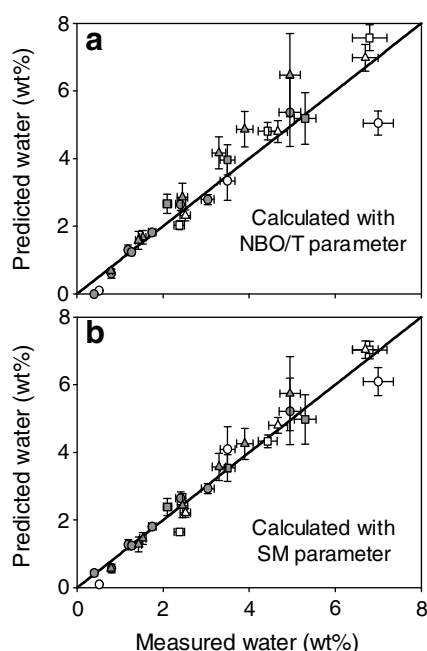


Fig. 10. Comparison between the dissolved water concentrations calculated through our general Eq. (5) and measured on bulk glass fragments using KFT, as a function of NBO/T (a) and SM (b). Symbols as in Fig. 8.

$I_{LF}/I_{HF}$  ratios on anhydrous glasses present a smoother and better correlation with SM than NBO/T (Fig. 6a and b). So, with this method, dissolved water can be estimated without necessarily standard glasses having exactly the same composition as the unknown sample. In order to minimise the  $q$  term of Eq. (5) and obtain Eq. (10),  $k$  value must be calibrated on absorbing glasses or at the depth of maximum signal intensity for transparent and semi transparent glasses. With this approach, the simple measurement of the height ratio between the main bands ( $H_2O_T$ , LF and HF) of the unknown hydrous glass allows to calculate its water content.

## 7. CONCLUSION

The quantification of the effects of bulk composition, water content and iron oxidation states on the relative intensity of the main Raman bands allows a prediction of the compositional dependence of micro-Raman calibration for quantitative water analysis in natural glasses. The intensity ratio (height or area) of the main bands related to vibrations of the silicate network (LF/HF) decreases with depolymerisation degree along a polynomial trend as a function of SM and NBO/T (structural parameters). This variation, which is best illustrated by SM parameters, can be predicted in hydrous glasses via empirical expressions (Eqs. (8) and (9)).

The height of  $H_2O_T$  band linearly increases with dissolved water content on a single slope in all studied compositions and, in first approximation, can be used for semi-quantitative estimate of the water concentration. Our data support the hypothesis that the cross-section of the  $H_2O_T$  band is independent of the glass matrix composition. The

height of this band must be measured at the sample surface in absorbing (mafic) or multi-phase (glass + crystals + bubbles) glasses and at increasing depth in semi-transparent and transparent (silicic) mono-phase glasses. Focusing errors and fluctuations of delivered laser energy significantly affect the precision of water measurement with external calibration.

Internal calibration based on the  $H_2O_T$  band area normalised to LF band is accurate for all compositions. LF calibrations based on band heights are considered accurate only for acid and intermediate glasses. The slope of internal calibration lines, when the  $H_2O_T$  band intensity (height and area) is normalised to that of the HF band, decreases with increasing glass depolymerisation (as defined by NBO/T or SM). Iron oxidation state has only a minor effect on mafic iron-rich samples like basalts from Etna and Stromboli. However, the effect of iron oxidation state cannot be ignored in moderately to highly polymerised glasses (e.g. andesites, pantellerites), in mafic glasses when the  $Fe^{3+}/Fe_T$  value varies by >35% and in synthetic glasses where no competition between iron and another network former element occurs.

For a given spectrometer, the constant molar scattering power ( $k$ ) of bulk water and the modelling of the dependence of relative band height ( $I_{LF}/I_{HF}$ ) on bulk glass composition allow us to propose a new procedure to quantify the water content in natural glasses. Calculated water concentrations with this procedure are in good agreement with the expected values for reference glasses with a standard deviation of 0.06 in the water range 0.4–7 wt%. Application of the proposed analytical procedure to the analysis of hydrous glasses with  $H_2O_T > 7$  wt% or highly depolymerised glasses (NBO/T > 1.2) requires the extension of the current calibrations.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work represents part of the Ph.D. research of M. Mercier and was supported by ANR program ANR-06-CATT-012-01 VOLGASPEC. We are grateful to D. Laporte for providing the water-rich rhyolitic sample. The manuscript benefited of the careful reviews of R. Thomas, Z. Zajacz and of an anonymous reviewer and of the thoughtful handling of P. Ulmer. We thank B. Williamson for improving the English version of the paper.

## REFERENCES

- Arias A., Oddone M., Bigazzi G., Di Muro A., Principe C. and Norelli P. (2006) New data for the characterisation of Milos obsidians. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* **268**, 371–386.
- Arredondo E. H. and Rossman G. (2002) Feasibility of determining the quantitative OH content of garnets with Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* **87**, 307–311.
- Behrens H., Roux J., Neuville D. R. and Siemann M. (2006) Quantification of dissolved  $H_2O$  in silicate glasses using confocal micro-Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **229**, 96–112.
- Bell R. J., Dean P. and Hibbins-Butler D. C. (1970) Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *J. Phys. C Solid State Phys.* **3**, 2111–2118.
- Bell R. J. and Dean P. (1972) Structure of vitreous silica. Validity of the random network theory. *Philos. Mag.* **25**, 1381–1398.

- Bonnin-Mosbah M., Métrich N., Susini J., Salomé M., Massare D. and Menez B. (2002) Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edges in natural silicate glasses. *Spectrochim. Acta* **57**, 711–725.
- Chabiron A., Pironon J. and Massare D. (2004) Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 485–492.
- Cooney T. F. and Sharma S. K. (1990) Structure of glasses in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--CaMgSiO}_4$  and  $\text{MnSiO}_4\text{--CaMnSiO}_4$ . *J. Non-Cryst. Solids* **122**, 10–32.
- Dingwell D. B. and Brearley M. (1988) Melt densities in the  $\text{CaO--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  system and the compositional dependence of the partial molar volume of ferric iron in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2815–2872.
- Dingwell D. B., Brearley M. and Virgo D. (1988) The dual role of ferric iron in liquid silicates: effects on density & viscosity. *Chem. Geol.* **70**, 86.
- Dingwell D. B., Romano C. and Hess K. U. (1996) The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under  $P\text{--}T\text{--}X$  conditions relevant to silicic volcanism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **124**, 19–28.
- Di Muro A., Neri A. and Rosi M. (2004) Contemporaneous convective and collapsing eruptive dynamics: the transitional regime of explosive eruptions. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L10607.
- Di Muro A., Villemant B., Montagnac G., Scaillet B. and Reynard B. (2006a) Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal micro-Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2868–2884.
- Di Muro A., Giordano D., Villemant B., Montagnac G., Scaillet B. and Romano C. (2006b) Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry. *Appl. Geochem.* **70**, 802–812.
- Di Muro A., Métrich N., Mercier M., Giordano G., Massare D. and Montagnac G. (2008) Micro-Raman Determination of Iron Redox State in Dry Natural Glasses: Application to Peralkaline Rhyolites and Basalts. *Chem. Geol.* doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.013.
- Faurskov Nielsen O. (1996) Low-frequency spectroscopic studies and intermolecular vibrational energy transfer in liquids. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C Phys. Chem.*, 57–99.
- Furukawa T., Fox K. E. and White W. B. (1981) Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* **75**, 3226–3237.
- Galeener F. L. (1982a) Planar rings in glasses. *Solid State Comm.* **44**, 1037–1040.
- Galeener F. L. (1982b) Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53–62.
- Giordano D. and Dingwell D. B. (2003) Non-Arrhenian multi-component melt viscosity: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**, 337–349.
- Giordano D., Romano C., Dingwell D. B., Poe B. and Behrens H. (2004) The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 5159–5168.
- Giordano D., Mangiacarpa A., Potuzak M., Russel J. K., Romano C., Dingwell D. B. and Di Muro A. (2006) An expanded non-Arrhenian model for silicate melt viscosity, a treatment for metaluminous, peraluminous, and peralkaline liquids. *Chem. Geol.* **229**, 42–56.
- Giordano D., Ardia P., Mangiacarpa A., Romano C., Dingwell D. B., Cioni R., Schmidt M. W. and Hess K. U. (2007) The rheology of Vesuvius magmas. *Geophys. Res. Abs.* **9**, 04796.
- Giordano D., Russel J. K. and Dingwell D. B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **271**, 123–134.
- Kushiro I. (1982) Density of tholeiite and alkali basalt magmas at high pressure. *Carnegie Inst. Washington Year Book* **82**, 305–309.
- Lange R. and Carmichael I. S. E. (1990) Thermodynamics properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility. In *Understanding Magmatic Processes. Modern Methods of Igneous Petrology. Rev. Mineral.* (eds. J. Nicholls and J. K. Russel), vol. 24, pp. 25–64.
- Lesne P., Scaillet B., Pichavant M., Iacono-Marziano G. and Beny J. M. (submitted for publication) The water solubility in alkali basalts from Italy: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.*
- Linnen R. (2005) The effect of water on accessory phase solubility in subaluminous and peralkaline granitic melts. *Lithos* **80**, 267–280.
- Litasov K. and Ohtani E. (2007) Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 421.
- Long D. A. (1977) *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill, Inc., Great Britain, 275 p.
- Magnien V., Neuville D. R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. and Richet P. (2006) Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids, a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. *J. Nuc. Mat.* **352**, 190–195.
- Matson D. W., Sharma S. K. and Philpotts J. A. (1983) The structure of high-silica alkali silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 323–352.
- McMillan P. F. (1984) Structural studies of silicate glasses and melts, applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* **69**, 622–644.
- McMillan P. F. and Remmele R. L. (1986) Hydroxyl sites in  $\text{SiO}_2$  glass, a note on infrared and Raman spectra. *Am. Mineral.* **71**, 772–778.
- McMillan P. F., Poe B. T., Gillet P. and Reynard B. (1995) A study of  $\text{SiO}_2$  glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3653–3664.
- Mourtada-Bonnefoi C. C. and Laporte D. (2004) Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt, an experimental study of the effect of ascent rate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 521–537.
- Mysen B. O. and Virgo D. (1980) Solubility mechanisms of water in basalt melt at high pressures and temperatures:  $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$  as a model. *Am. Mineral.* **65**, 1176–1184.
- Mysen B. O., Virgo D., Harrison W. J. and Scarfe C. M. (1980a) Solubility mechanisms of  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate melts at high pressures and temperatures, a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* **65**, 900–914.
- Mysen B. O., Seifert F. A. and Virgo D. (1980b) Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts. *Am. Mineral.* **65**, 867–884.
- Mysen B. O. (1988) *Structure and Properties of Silicate Melts*. Elsevier, Amsterdam.
- Mysen B. O., Holtz F., Pichavant M., Beny J. M. and Montel J. M. (1997) Solution mechanisms of phosphorous in quenched hydrous and anhydrous granitic glass as a function of peraluminosity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3913–3926.
- Mysen B. O. (1999) Structure and properties of magmatic liquids, from haplobasalt to haploandesite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 95–112.
- Mysen B. O. (2007) The solution behavior of  $\text{H}_2\text{O}$  in peralkaline aluminosilicate melts at high pressure with implications for properties of hydrous melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1820–1834.

- Pandya N., Muenow D. W. and Shiv K. S. (1992) The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1875–1883.
- Pasquarello A. and Car R. (1998) Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145–5147.
- Persikov E. S., Zharikov P. G. and Polskoy S. F. (1990) The effects of volatiles on the properties of magmatic melts. *Eur. J. Miner.* **2**, 621–642.
- Pichavant M., Mysen B. O. and MacDonald R. (2002) Source and H<sub>2</sub>O content of high-MgO magmas in island arc settings, an experimental study of primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 2193–2209.
- Richet P., Lejeune A.-M., Holtz F. and Roux J. (1996) Water and the viscosity of andesite melts. *Chem. Geol.* **128**, 185–197.
- Richet P., Whittington A., Holtz F., Behrens H., Ohlhorst S. and Wilke M. (2000) Water and the density of silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **138**, 337–347.
- Robert G., Russell J. K., Giordano D. and Romano C. (2008) High-T deformation of volcanic materials in the presence of water. *Am. Mineral.* **93**, 74–80.
- Scaillet B. and Evans B. W. (1999) The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption  $P$ – $T$ – $fO_2$ – $fH_2O$  conditions of the dacite magma. *J. Petrol.* **40**, 381–411.
- Scaillet B. and Pichavant M. (2004) Crystallization conditions of Vesuvius phonolites. *Geophys. Res. Abs.* **6**, 03764.
- Severs M. J., Azbej T., Thomas J. B., Mandeville C. W. and Bodnar R. J. (2007) Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: evidence from Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **237**, 358–371.
- Sharma S. K., Mammone J. F. and Nicol M. F. (1981) Ring configurations in vitreous silica—a Raman spectroscopic investigation. *Nature* **292**, 140–141.
- Sharma S. K., Simons B. and Yoder H. S. (1983) Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene and gehlenite in crystalline and glassy states. *Am. Mineral.*, 1113–1125.
- Sharma S. K., Cooney T. F., Wang Z. and Van Der Lan S. (1997) Raman band assignment of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data. *J. Raman Spectrosc.* **28**, 697–709.
- Spilliaert N., Allard P., Métrich N. and Sobolev A. V. (2006) Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). *J. Geophys. Res.* **111**, B04203. doi:10.1029/2005/JB003934.
- Stolen R. H. and Walrafen G. E. (1976) Water and its relation to broken bond defects in fused silica. *J. Chem. Phys.* **64**, 2623–2631.
- Stolper E. (1982) Water in silicate glasses, an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **81**, 1–17.
- Thomas R. (2000) Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.* **85**, 868–872.
- Thomas S. M., Thomas R., Davidson P., Reichart P., Koch-Müller M. and Dollinger G. (2008a) Application of Raman spectroscopy to quantify trace water concentration in glasses and garnets. *Am. Mineral.* **93**, 1550–1557.
- Thomas R., Métrich N., Scaillet B., Kamenetsky V. and Davidson P. (2008b) Determination of water in Fe-rich basalt glasses with confocal micro-Raman spectroscopy. *Z. Geol. Wiss.* **36**, 31–37.
- Wang Z., Cooney T. F. and Sharma S. K. (1995) In situ structural investigation of iron containing silicate liquids and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1571–1577.
- Whittington A., Richet P. and Holtz F. (2000) Water and the viscosity of depolymerized aluminosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3725–3736.
- Zajacz Z., Halter W., Malfait W. J., Bachmann O., Bodnar R. J., Hirschmann M. M., Mandeville C. W., Morizet Y., Muntener O., Ulmer P. and Webster J. D. (2005) A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 631–642.
- Zotov N. and Keppler H. (1998) The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *Am. Mineral.* **83**, 823–834.

Associate editor: Peter Ulmer

# **Chapitre 4**

**Analyse de l'eau par spectroscopie  
vibrationnelle (FTIR, Raman) dans des  
verres et inclusions vitreuses de  
composition intermédiaire à mafique**

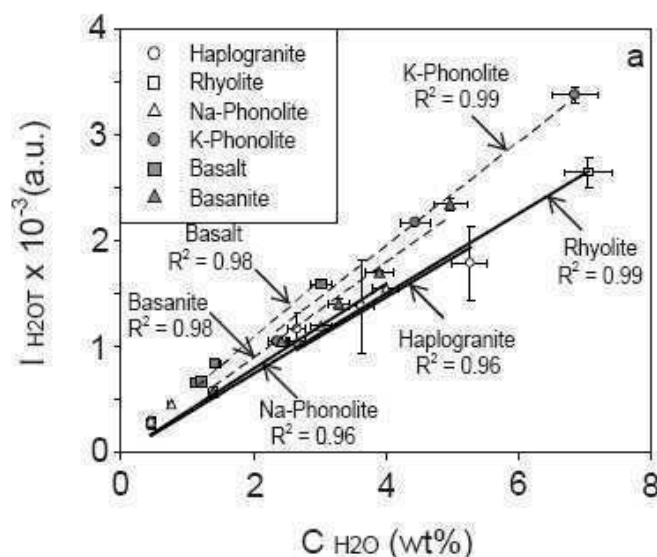
## **4.1. Résumé de l'article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009)**

Cette étude est basée sur la détermination de la teneur en eau dissoute dans les verres naturels (inclusions vitreuses) par les méthodes de spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman. Une étude comparative ainsi qu'une analyse des effets de matrice affectant chacune de ces méthodes ont été réalisées afin de pouvoir améliorer les précisions de la détermination de la teneur en eau. Ce travail est en cours de révision à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

### **Effet de composition pouvant affecter la méthode de calibration externe**

Les procédures de calibration externe et de paramétrisation de la micro-spectroscopie Raman présentées et développées dans le chapitre précédent ont été appliquées à la détermination de la teneur en eau dissoute dans les inclusions vitreuses ayant des compositions trachy-andésitiques (Vanuatu), basaltiques (Stromboli) et basanitiques (La Sommata). De nombreux travaux antérieurs présentent la méthode de calibration externe comme essentiellement dépendante des conditions analytiques. Or l'analyse de 6 verres standards couvrant une large gamme de composition (haplogranite à basanite) hydratées à des teneurs de 0,5 à 7,0 %pds nous a montré que l'intensité de la bande de H<sub>2</sub>O totale (3550 cm<sup>-1</sup>) pouvait également dépendre de la composition. Toutefois, cet effet ne semble pas directement lié à la composition de l'échantillon analysé mais, de façon plus complexe, à sa densité, ses propriétés optiques (réflectance, absorbance ...) et à la section efficace de l'eau dans son réseau silicaté. Ceci aura alors pour effet d'affecter de manière complexe les pentes de calibration (Fig. 4.1).

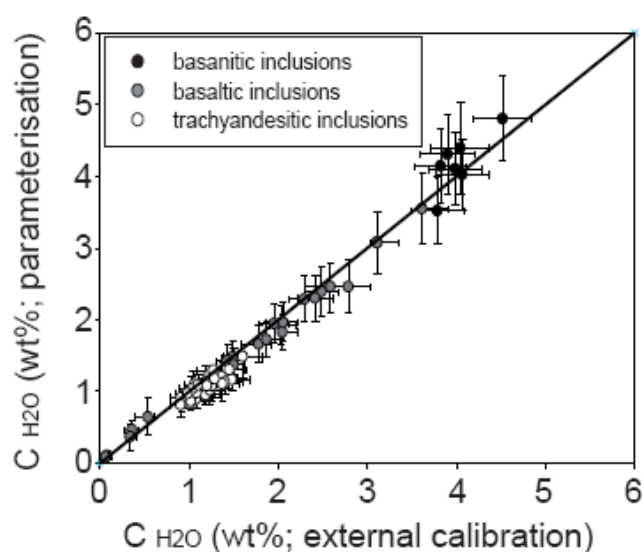
Ainsi, pour déterminer la teneur en eau dissoute par calibration externe, nous avons utilisé des verres standards hydratés ayant des compositions les plus proches possibles de celles des inclusions vitreuses.



**Figure 4.1.** Calibration externe pour la détermination de l'eau basée la mesure de l'intensité absolue  $I_{H_2O_T}$  au sein de 6 séries de verres de compositions différentes.

### Comparaison des résultats obtenus par calibration externe et par paramétrisation.

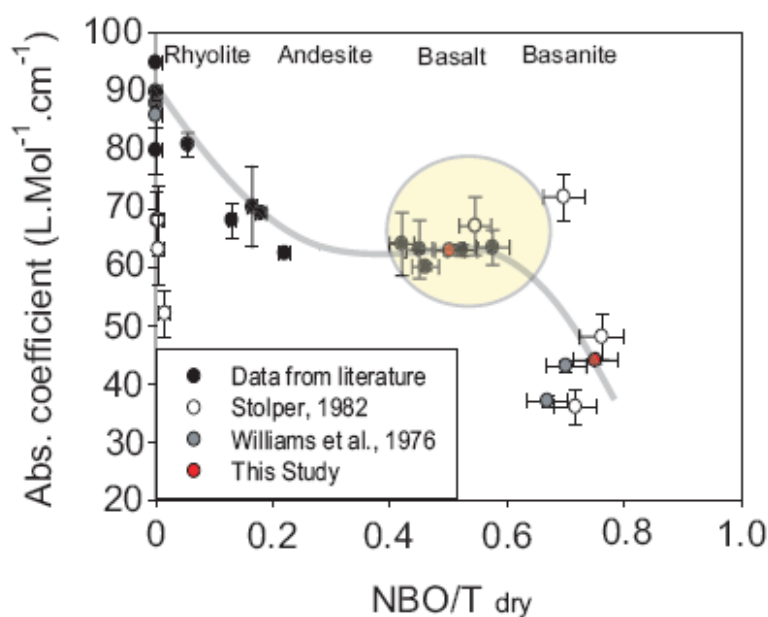
La teneur en eau dissoute dans 67 inclusions de compositions intermédiaires (trachy-andésite) et mafiques (basalte-basanite) a ainsi été déterminée suivant les méthodes de calibration externe et de paramétrisation. Bien que ces deux méthodes soient affectées par des effets de matrice distincts, elles révèlent des résultats similaires avec des teneurs variant de 0,2 à 4,2 %pds (Fig. 4.2). Ceci indique donc que ces méthodes ont la capacité de déterminer de façon précise la teneur en eau dissoute dans des compositions intermédiaires à mafiques sur une large gamme de concentration.



**Figure 4.2.** Comparaison des concentrations en eau dans les inclusions vitreuses trachy-andésitiques, basaltiques et basanitiques mesurées par spectroscopie Raman suivant les procédures de calibration externe et de paramétrisation.

### **Comparaison des résultats obtenus par micro-spectroscopie Raman et infrarouge.**

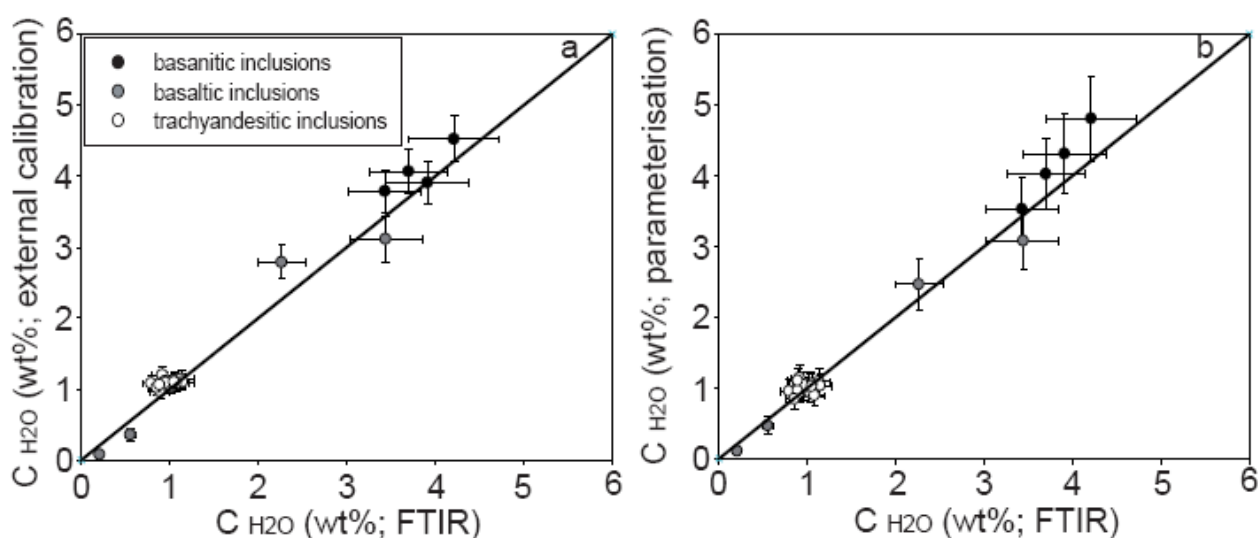
La capacité de la spectroscopie Raman à déterminer précisément la teneur en eau dissoute dans les inclusions a été validée au cours d'une étude comparative avec le FTIR. 23 des 67 inclusions analysées précédemment ont été choisies pour cette étude. Toutefois, le coefficient d'absorptivité molaire de H<sub>2</sub>O totale ( $\epsilon_{3550}$ ), utilisé dans la loi de Beer-Lambert, étant très dépendant de la composition, il a été nécessaire d'utiliser des valeurs représentatives des compositions les plus proches possibles de nos échantillons. Ceci nous a alors poussé à déterminer expérimentalement les coefficients correspondant aux compositions basaltiques et basanitiques de nos inclusions. La valeur mesurée pour la composition basaltique de l'Etna de  $63 \pm 0,8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  est cohérente avec les valeurs reportées dans la littérature (Fig. 4.3). En revanche, le coefficient mesuré pour les compositions basanitiques de La Sommata révèle une valeur de  $44 \pm 0,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  inférieure à celle de  $63 \pm 1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  estimée habituellement pour les compositions mafiques. Toutefois cette valeur, correspondant à une composition extrêmement dépolymérisée, est en accord avec une diminution globale de ce coefficient depuis les compositions siliceuses (rhyolite) jusqu'aux compositions mafiques (basanite) (Fig. 4.3). Toutefois, pour valider la tendance globale de l'évolution de ce coefficient en fonction du degré de polymérisation, nous constatons qu'il est nécessaire de réaliser une série de mesures pour des compositions intermédiaires ( $0,2 < \text{NBO/T} < 0,4$ ).



**Figure 4.3.** Variation du coefficient d'absorptivité molaire en fonction du degré de polymérisation représenté par le paramètre structural NBO/T.



Ainsi, en utilisant les coefficients représentatifs de chaque composition, nous constatons que les données mesurées par FTIR sont comparables à celles obtenues par spectroscopie Raman suivant la calibration externe ou la paramétrisation (Fig. 4.4). Ceci nous montre donc la capacité de la spectroscopie Raman à déterminer de façon précise la teneur en eau dissoute dans les inclusions vitreuses. De plus, nous pouvons conclure que pour chaque méthode, l'effet de matrice pouvant affecter la procédure de quantification de l'eau a été correctement pris en compte et corrigé.



**Figure 4.4.** Comparaison des concentrations en eau dans les inclusions vitreuses trachy-andésitiques, basaltiques et basanitiques mesurées par FTIR et par spectroscopie Raman suivant les procédures a) de calibration externe et b) de paramétrisation.

## 4.2. Article soumis à *Geochimica and Cosmochimica Acta* : Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions.

Le tableau 1 de ce chapitre n'indique que les compositions des inclusions trachy-andésitiques de Tanna (Vanuatu) représentant la gamme de variation des inclusions analysées. Nous y avons également reporté les compositions des inclusions basaltiques de Stromboli (Arc Eolien) analysées par micro-spectroscopie Raman et FTIR. L'intégralité des compositions des inclusions analysées sont reportées dans l'annexe 2.



## **Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions**

**Maxime Mercier <sup>a,\*</sup>, Andrea Di Muro <sup>b</sup>, Nicole Métrich <sup>a</sup>, Daniele Giordano <sup>c</sup>, Olfa Belhadj <sup>a</sup>, Charles W. Mandeville <sup>d</sup>**

*<sup>a</sup> Laboratoire Pierre Süe, CNRS-CEA, CE-Saclay, 91191, Gif sur Yvette, FRANCE*

*<sup>b</sup> Laboratoire de Géologie des Systèmes Volcaniques, IPGP-UPMC, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, FRANCE*

*<sup>c</sup> Dipartimento di Scienze Geologiche Università di Roma Tre, L.go San Leonardo Murialdo, 1, 00154, Roma, ITALY*

*<sup>d</sup> American Museum of Natural History, Central Park West at 79<sup>th</sup> St. New York, New York 10024-5192, USA*

## **ABSTRACT**

Micro-Raman spectroscopy is an accurate characterisation technique that only seldom has been applied in a quantitative manner to complex natural glasses. Quantitative Raman analyses are limited because, even if micro-Raman intensities are proportional to water concentration, they are affected by parameters like excitation energy, instrumental settings, sample preparation, temperature fluctuations, sample scattering and absorption properties. On the other hand, the most commonly used micro-FTIR spectroscopy is routinely applied to the quantification of hydrous absorbing species (e.g. hydroxyl  $\text{OH}^-$  and molecular  $\text{H}_2\text{O}_\text{m}$ ) in natural glasses, but requires strong assumptions for the study of crystal-hosted glasses (inclusions, embayments). Here, we test two micro-Raman analytical procedures (external and internal parameterisation) for the quantification of total dissolved water content  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$ : ( $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_\text{m}$ ) in natural glasses. Water contents ( $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$ : 0.2-4.8 wt%) were determined in 67 mafic (basanite, basalt) and intermediate (andesite) glasses hosted in olivines by micro-Raman spectroscopy. As an additional test to validate the capability of micro-Raman technique to accurately determine dissolved water content in aluminosilicate multicomponent natural glasses, a subset of 23 glasses has been analysed by both micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies and the sources of errors of both experimental techniques identified and discussed. The new data show that the accuracy of micro-FTIR water determinations is highly sensitive to the assumed value of the water molar absorptivity. Therefore, new coefficients of molar absorptivity, for the total water band at  $3550\text{cm}^{-1}$ , of  $63.0 \pm 0.8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and  $44.0 \pm 0.6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , have been respectively determined for basaltic and basanitic compositions. The first value is consistent with the already published coefficient for basaltic glasses, whereas a value much lower than those usually assumed is here for the first time demonstrated in highly depolymerised composition. External and internal micro-Raman procedures give consistent results even if both require correction of matrix effects, which depend on glass structure, density and reflectance. Consistent datasets of dissolved water content in glasses are obtained with micro-FTIR and micro-Raman spectroscopies provided that matrix effects are correctly taken into account.

*Keywords:* Raman, FTIR, glass, melt inclusion, basanite, basalt

## 1. INTRODUCTION

During the last 30 years, absorption (Stolper, 1982; Newman et al., 1986; Silver and Stolper, 1989; Zhang et al., 1997; King et al., 2002; Mandeville et al., 2002) and, more recently, reflectance (Hervig et al., 2003; King et al., 2005) micro-FTIR spectroscopies have been developed and applied to determine the total dissolved water content and water speciation in a wide range of natural samples from submarine glasses (Newman et al., 1986; Dixon et al., 1988, 1995; Pandya et al., 1992; Danyushevsky et al., 1993) to melt inclusions (Devine et al., 1995; Cervantes and Wallace, 2003; Davis et al., 2004; Métrich et al., 2004; Suh et al., 2008). The evaluation of the moderate to low water content of most glass inclusions of mafic (e.g., basaltic, basanitic) and intermediate (e.g., andesitic) composition ( $H_2O_T$  often  $<3$  wt%) requires that the micro-FTIR measurements are performed in transmitted mode on thin doubly polished samples. The procedure of sample preparation clearly limits the number of analysis on glass inclusions trapped in crystals from a given system. Moreover, the accuracy of water analysis for crystal-hosted glass inclusions is affected by 1) the impossibility of accessing the density of the trapped melt inclusion, 2) the dependence of absorptivity on glass composition (matrix effect) and 3) the error associated with thickness determination (for a detailed discussion of error propagation in micro-FTIR analyses see Agrinier and Jendrzewski, 2000). An important matrix effect on IR molar absorptivity has been demonstrated by numerous previous studies (cited below) on polymerised glasses (e.g. rhyolite - andesite), whereas this parameter is commonly considered constant for highly depolymerised compositions (e.g. basalts, basanites, tephrites). Error propagation on a single set of micro-FTIR measurements usually results in an average accuracy of the order of 10% relative. In addition, micro-FTIR spatial resolution ( $\sim 100 \mu m^2$ ) does not allow analysing little or multiphase inclusions, accurately tracing diffusion profiles or analysing multiple inclusions in a single crystal, but it permits accessing to the representative water content dissolved in the analytical volume.

Simple sample preparation (one-side polishing) and the ability of collecting spectra over small analytical spots ( $1-2 \mu m$ ) make confocal micro-Raman spectroscopy a promising approach for the improvement of spatial resolution and the production of large datasets from a given system. Micro-Raman analytical procedure to quantify dissolved water content in silica glass at the ppm level was proposed approximately thirty years ago (Galeener and Mikkelsen, 1981) and recently confirmed and extended to complex natural and synthetic glass

compositions spanning a large (ppm to 40 wt%) range of dissolved water contents (Thomas, 2000; Arredondo and Rossman, 2002; Chabiron et al., 2004; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b; Severs et al., 2007; Thomas et al., 2008a,b; Mercier et al., 2009). In absorbing Fe-rich media such as mafic and intermediate glasses, micro-Raman analysis remains challenging because of possible sample heating and oxidation effects (Thomas et al., 2008a; Di Muro et al., 2009; Mercier et al., 2009). In these glasses, the fast and linear decay of the signal intensity with depth requires stable focusing at the glass surface (Mercier et al., 2009). This procedure induces random fluctuations of signal intensity because of variable scattering from surface unevenness and difficult focalisation. During polishing, glass inclusions may acquire a complex micro-topography because of hardness contrasts between glass and crystal (host or post-entrapment nucleated) or between glass and fluid/vapours occurring in bubbles. In order to minimise signal fluctuations, micro-Raman procedures based on scaled (internal procedure) instead of absolute (external procedure) band intensities have been developed (Galeener and Mikkelsen, 1981; Thomas, 2000; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b; Mercier et al., 2009). For a given water content, matrix effect of the internal procedure depends on glass polymerisation degree and iron oxidation state and can be corrected according to the internal parameterisation procedure proposed by Mercier et al. (2009).

In this paper, we first assess the effect of bulk glass composition on IR molar absorptivity and molar Raman scattering of total water, with a particular emphasis on mafic and intermediate compositions. We focus here on the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band at  $3550\text{ cm}^{-1}$  usually measured in mafic glasses. This band refers to the fundamental OH- stretching vibrations (Scholze, 1959; Nakamoto, 1978). Two other bands at  $4500$  and  $5200\text{ cm}^{-1}$ , respectively, result from the combination modes for T-OH (T = Si, Al) groups (Scholze, 1966; Stolper, 1982) and from the combination of the stretching and bending mode of water molecules (Scholze, 1960; Bartholomew et al., 1980). Indeed, Raman spectroscopy does not allow to accurately distinguish the contributions provided by the  $4500$  and  $5200\text{ cm}^{-1}$  bands from the background noise. In addition, Malfait, (2009) in a recent study suggests that the  $4500\text{ cm}^{-1}$  band only represents a part of the hydroxyl content of a given hydrous system, which ultimately provides a misleading evaluation of water species. According to this study, the hydroxyl content underestimation would be more pronounced in depolymerised than in polymerised glasses.

In order to compare micro-FTIR and micro-Raman data, we quantify the main sources of errors that affect these qualitative procedures for water determination in natural glasses.

Both techniques are applied to the analysis of melt inclusions whose compositions range from trachy-andesite (Tanna, Vanuatu), basalt (Stromboli, Italy) to basanite (La Sommata, Vulcano, Italy). We demonstrate that micro-FTIR and micro-Raman procedures give very consistent results provided that matrix effects are accurately corrected.

## **2. ANALYTICAL TECHNIQUES**

### **2.1. Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)**

#### *2.1.1. Analytical conditions*

Micro-FTIR measurements were performed using a Nicolet Magna-IR 550 spectrometer equipped with a global source, a MCT/A detector cooled with liquid N<sub>2</sub>, a XT-KBr beam splitter, and coupled with a Spectra-Tech microscope (Pierre Süe Laboratory – CEA Saclay). Approximately 700 scans were performed in transmission mode for each IR spectrum acquired with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Aperture selected for analyses was adapted to the melt inclusion size to obtain a representative measurement of absorbance and range from 10 x 10 µm to 50 x 50 µm. Samples were carefully checked before any FTIR measurements to avoid fluid bubble, cracks and microlites (oxides).

#### *2.1.2. Calibration procedure*

The basis of the micro-FTIR spectroscopic determination of water concentration is the Beer –Lambert's law (Stolper, 1982) which is:

$$C_{H_2O} = Abs_{3550} \times 18.0152 / d \times \rho \cdot \epsilon_{3550} \quad (1)$$

where  $C_{H_2O}$  is the total dissolved water content (wt%),  $Abs_{3550}$  is the absorbance at 3550 cm<sup>-1</sup> which correspond to the height of the total water band after linear baseline correction (that must always be < 1),  $d$  is the measured sample thickness (cm),  $\rho$  is the glass density (g.L<sup>-1</sup>),  $\epsilon_{3550}$  the unknown molar absorptivity (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) and 18.0152 is the molecular weight of total water (OH + H<sub>2</sub>O) converted into H<sub>2</sub>O.

Determination of water content dissolved in glass inclusions requires the knowledge of glass density and thickness of samples in correspondence of the analytical volume. Thickness measurements of doubly-polished melt inclusions were repeated 4 to 6 times under

the microscope with reflected light mode and averaged. Precision of thickness measurements is within 2 to 4 %. Densities of melt inclusions have been calculated using the model of Lange and Carmichael (1987) for hydrous magmatic liquids and assuming a molar volume for water of  $22.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (Ochs and Lange, 1999). Water determination also requires the knowledge of the molar absorptivity coefficient for the  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  band. However, the value of molar absorptivity strongly depends, in an unpredictable way, on glass composition and quenching conditions (Pandya et al., 1992). In order to determine  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  in melt inclusions, a molar absorptivity coefficient of  $62.32 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Mandeville et al., 2002) has been used for trachy-andesites composition (Tanna). For basaltic compositions, this coefficient has been experimentally determined few years ago on hydrous basaltic glasses from Etna (Belhadj, unpublished data) and are newly reported here. Furthermore, we quantified for the first time the molar absorptivity for basaltic compositions using a set of 6 doubly polished chips of homogeneous hydrous glasses previously analysed for total dissolved water by Karl Fisher Titration (Mercier et al., 2009).

## **2.2. Micro-Raman spectroscopy**

### *2.2.1. Analytical conditions*

Micro-Raman spectra were collected using an InVia Raman microscope (Pierre Süe Laboratory - CEA Saclay) manufactured by Renishaw and equipped with a CCD detector (Charge Coupled Device). Samples were excited using the green (532 nm) wavelength emitted by a diode laser. Glass chips and glass inclusions were analysed with the same conditions by focusing the laser beam at the sample surface through a x100 objective on a  $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ -wide spot and in confocal setting. Short counting times ( $3 \times 30 \text{ s}$ ) and low laser power on samples (between 2 and 5 mW) were chosen in order to minimise the heating or oxidation effects. Laser power was periodically checked to control its value and avoid any significant variation day by day. Spectra were collected in the  $150\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  (aluminosilicate network domain) and  $2800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  (OH +  $\text{H}_2\text{O}$  domain) shift ranges relative to the exciting wavelength. Hydrous glass standards were analysed at the beginning of every analytical session for total water determination in unknown samples. A cubic baseline was subtracted to all spectra for band intensity determination as described in Di Muro et al. (2006a) and Mercier et al. (2009). Two to four measurements were performed on each sample and averaged.

### *2.2.2. Calibration procedures*

Typical Raman spectra of hydrous alumina-silicate glass show three main envelopes: two bands (LF and HF) in the low-frequency domain ( $100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ) that are related to vibrations of the aluminosilicate network and one band in the high frequency domain ( $\text{H}_2\text{O}_T$ :  $3550\text{ cm}^{-1}$ ), that results from the stretching of OH and  $\text{H}_2\text{O}$  species. In natural glasses, both the centroid and topology of each band evolve in a complex way with the glass composition, iron oxidation state, water content, water speciation and hydrogen bonding (e.g. Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006b; Di Muro et al., 2009; Mercier et al., 2009). Quenching rate has only a small influence on the position of the LF and HF bands (Raffaëly-Veslin et al., 2008).

Previous studies have demonstrated that the total water content dissolved in silicate glasses can be determined by calibrating the absolute or normalised intensities of the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band on a set of hydrous glass standards (Galeener and Mikkelsen, 1981; Thomas, 2000; Thomas et al., 2008a,b; Chabiron et al., 2004; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b; Severs et al., 2007; Mercier et al., 2009).

The external calibration procedure, considered the simplest, takes advantage of the linear correlation between the intensity (height) of the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band and the total dissolved water content (Galeener and Mikkelsen, 1981; Thomas, 2000). As it considers only the absolute intensity of a given band, this method minimises the matrix effect, but it is extremely dependent on the analytical conditions, surface micro-topography (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a; Mercier et al., 2009) and the medium self-absorption (Wu et al., 2006).

The internal calibration procedure minimises the unwanted effects of the external procedure by scaling the  $\text{H}_2\text{O}_T$  band against the LF or HF reference bands of the silicate network. LF band is chosen for the  $\text{H}_2\text{O}$  analysis in polymerised glasses, while HF intensity that increases with glass depolymerisation is selected for analysis of mafic and intermediate glasses (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006b; Mercier et al., 2009). A large composition dependency is thus introduced in the internal procedure. This matrix effect can be corrected provided that the variation of the  $I_{LF} / I_{HF}$  ratio with bulk glass composition is empirically calibrated (Mercier et al., 2009). According to this procedure, the water content  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  (in wt%) is calculated according to equation 2:

$$C_{H_2O_T} = \frac{(TOT_N) \times (I_{H_2ON})}{k} \quad (2)$$

where  $TOT_N$  represents the empirically-calibrated  $I_{LF} / I_{HF}$  ratio as a function of glass polymerisation degree expressed by parameters as NBO/T (number of Non Bridging Oxygen per Tetrahedron; Mysen, 1988) or SM (Structural Modifiers; Giordano and Dingwell, 2003) calculated from the bulk glass composition,  $I_{H_2ON}$  is the measured intensity of the  $H_2O_T$  band scaled to the measured intensity ratio of the reference bands LF and HF,  $k$  is the slope of the calibration line of  $H_2O_T$  band intensity against the water content of a set of reference glasses.

Empirical calibration of the  $I_{LF} / I_{HF}$  is obtained by fitting data to either of the following equations (Eqs. 3 and 4) (Mercier et al., 2009):

$$LF / HF = \left( A1 + \frac{B1}{1 + C1 \times NBO / T_{dry}} \right) + (D1 \times N^2_{H_2O} + E1 \times N_{H_2O} + F1) \quad (3)$$

or

$$LF / HF = \left( A2 + \frac{B2}{C2 + SM_{dry}} \right) \times (1 + D2 \times N^2_{H_2O} + E2 \times N_{H_2O} + F2) \quad (4)$$

where  $NBO/T_{dry}$  (eq. 3) and  $SM_{dry}$  (eq. 4) are chemical-structure related parameters calculated for anhydrous compositions, with  $A1$ ,  $A2$ ,  $B1$ ,  $B2$ ,  $C1$ ,  $C2$ ,  $D1$ ,  $D2$ ,  $E1$ ,  $E2$ ,  $F1$ ,  $F2$  being adjustable parameters and  $N_{H_2O}$  the water content (mole%) dissolved in the glass. Both equations are composed by two terms, which allow to predict either the effect of composition on the calibrations for both anhydrous and water-bearing samples.

Before using these two methods to quantify water content dissolved in melt inclusions, we test two assumptions implicit in equation 2, that is: a) the independence of the molar scattering power of water from the glass bulk composition for a given laser power (=constant  $k$  in the equation) and b) the small sensitivity of  $TOT_N$  to deliver energy on the sample.



### **3. NATURAL SAMPLES USED FOR TECHNICAL COMPARISON**

The natural samples selected to evaluate the water content, by both using FTIR and Raman spectroscopy, are olivine-hosted melt inclusions from important volcanic areas. The bulk rock samples have basanitic (La Sommata, Vulcano, Italy), basaltic (Stromboli, Italy) and trachy-andesitic (Tanna, Vanuatu, Oceania) compositions.

Most of melt inclusions are rounded or elliptic with sizes between 50 and 300  $\mu\text{m}$ . La Sommata inclusions, the biggest ones (150-300  $\mu\text{m}$ ), trapped in Fo<sub>88</sub> - Fo<sub>90.5</sub>, are perfectly glassy with a small shrinkage bubble of approximately 15% of the total inclusion volume. Stromboli melt inclusions, trapped in Fo<sub>70</sub> – Fo<sub>85</sub>, are smaller (40-100  $\mu\text{m}$ ) and perfectly glassy, without bubbles. Some inclusions are unsealed (embayments) and exhibit no longer rounded but irregular form. Finally, Tanna melt inclusions, trapped in Fo<sub>74</sub> – Fo<sub>75</sub>, have a smaller size (30-100  $\mu\text{m}$ ) and are one-phase melt inclusions (no crystal and no bubble). As in Stromboli samples, some of Tanna's samples are unsealed and irregular in shape.

These products have been previously studied and identify different and large ranges of total water content. Basanite from La Sommata, have the highest H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> contents ranging from 2.0 to 4.0 wt% (Gioncada et al., 1998), basalt from Stromboli cover a large range from 0.2 to 3.5 wt% (Métrich et al., submitted) and trachy-andesite from Tanna are statistically the lower, ranging from 0.8 to 1.2 wt% (Métrich et al., 2008). Representative compositions and water contents for each set of melt inclusions are reported in Table 1.

**Table 1: Melt inclusions composition and water content**

Location	Sample	Composition	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Abs <sup>a</sup>	$\mu$ <sup>b</sup>	d <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>3</sup>	NBO/T <sup>d</sup>
Tana	Tan6-13b	trachyandesite	57.79	0.93	15.53	7.76	0.14	2.87	5.87	3.75	3.51	nd	98.16	0.389	2.617	40	1.07	1.08	0.89	0.30
Tana	Tan6-14	trachyandesite	57.42	0.95	15.80	8.07	0.16	2.96	6.37	3.65	2.83	nd	98.23	0.356	2.643	44	0.88	1.06	1.10	0.31
Tana	Tan6-3	trachyandesite	57.08	0.94	15.48	7.91	0.24	3.02	6.28	3.76	3.09	nd	97.83	0.886	2.634	96	1.01	1.04	0.94	0.33
Tana	Tan6-2	trachyandesite	56.79	0.84	15.29	8.27	0.19	3.12	6.28	3.86	3.02	nd	97.65	0.231	2.648	32	0.79	1.08	0.95	0.34
Tana	Tan6-5	trachyandesite	57.23	0.81	15.27	8.19	0.19	3.19	6.23	3.82	2.97	nd	97.92	0.907	2.639	97	1.02	1.08	1.03	0.34
Tana	Tan6-10b	trachyandesite	56.08	0.76	15.66	8.40	0.16	3.34	6.89	3.81	2.62	nd	97.71	0.496	2.656	57	0.95	1.11	0.99	0.36
Stromboli	Str 8	Basalt	52.92	1.49	15.26	10.11	0.19	3.47	7.04	3.42	4.23	1.24	99.40	0.257	2.77	48	0.55	0.36	0.47	0.43
Stromboli	Str 49a	Basalt	50.14	1.13	16.14	9.46	0.16	3.79	7.61	3.06	3.08	0.65	95.21	nd	nd	nd	nd	2.05	1.96	0.46
Stromboli	Str 54	Basalt	52.95	1.63	15.51	9.88	0.12	3.46	7.21	3.38	4.25	1.24	99.65	nd	nd	nd	nd	0.06	0.09	0.50
Stromboli	Str 57a1	Basalt	49.23	1.00	18.19	8.07	0.06	4.44	11.84	2.56	1.83	0.59	97.83	nd	nd	nd	nd	1.48	1.48	0.50
Stromboli	Str 6	Basalt	47.62	0.89	16.87	7.03	0.15	5.58	12.77	2.18	1.46	0.56	95.13	0.67	2.65	32	2.33	2.79	2.46	0.56
Stromboli	Str 46a	Basalt	47.08	0.96	17.41	7.74	0.15	4.77	12.65	2.40	1.71	0.56	95.46	0.97	2.69	30	3.44	3.11	3.08	0.57
Sommata	Som F4	Basanite	46.50	0.77	11.87	8.99	0.19	7.23	14.9125	2.15	1.71	nd	94.33	0.786	2.70	32	3.70	4.07	4.02	0.93
Sommata	Som A1	Basanite	47.13	0.59	11.29	7.93	0.14	7.52	15.96	1.68	2.15	nd	94.40	0.781	2.70	34	3.43	3.78	3.52	0.97
Sommata	Som F2	Basanite	47.15	0.55	11.14	8.14	0.13	8.96	14.46	2.00	1.75	nd	94.30	nd	nd	nd	nd	4.05	4.39	0.98
Sommata	Som A3	Basanite	46.66	0.61	11.15	8.33	0.17	9.03	14.60	1.80	1.96	nd	94.30	0.97	2.70	35	4.21	4.52	4.81	1.02
Sommata	Som D2	Basanite	47.73	0.37	10.78	8.39	0.21	9.00	15.74	1.22	1.78	nd	95.23	0.927	2.70	36	3.91	3.90	4.31	1.06
Sommata	Som F5	Basanite	46.60	0.65	10.80	8.12	0.23	8.69	15.37	1.91	1.57	nd	93.94	nd	nd	nd	nd	3.82	4.14	1.04

Major element chemical composition of these products were analysed in a CAMECA SX 100 electron microprobe (Camparis, Jussieu, France).

3 analyses per sample have been realised. We have reported the major element and water contents of two most primitive, two most evolved and two intermediate compositions for each sets (Tana, Stromboli, Sommata).

<sup>1</sup> H<sub>2</sub>O, total water content dissolved in wt% determined by micro-FTIR.

<sup>2</sup> H<sub>2</sub>O, total water content dissolved in wt% determined by external parametrisation procedure in micro-Raman spectroscopy.

<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, total water content dissolved in wt% determined by internal parametrisation procedure in micro-Raman spectroscopy.

<sup>a, b, c</sup>, Beer Lambert law's parameters. Abs is the height of H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band,  $\rho$  is the density calculates for trachyandesitic and basaltic melt inclusions (g.cm<sup>-3</sup>) and d is thickness ( $\mu$ m). For basanitic melt inclusions, we considered the density experimental value measured on basanitic glass with the same range of water content of basanitic melt inclusions.

<sup>d</sup> NBO/T, number of Non-Bridging Oxygens per Tetrahedrally coordinated cations (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, P<sup>5+</sup>). Reported values refer to dry compositions.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. Improvement of water quantification methods (FTIR, Raman external calibration and parameterisation)

#### 4.1.1. IR absorptivity coefficient of the 3500 cm<sup>-1</sup> band in depolymerised glasses

Before quantification of water dissolved in basaltic and basanitic melt inclusions via micro-FTIR spectroscopy, the respective molar absorptivities, corresponding to the 3500 cm<sup>-1</sup> band were determined using the linear relationship expressed by the Beer-Lambert law (eq. 1) described below. Table 2 lists, for each standard hydrous glass for which water concentration is known from previous studies (Mercier et al., 2009), the measured values of absorbance, sample thickness, water concentration and density. Our data show that the measured density of basanitic glasses (from 2.68 to 2.82 g.cm<sup>-3</sup>) is greater than that of basaltic glasses (from 2.54 to 2.75 g.cm<sup>-3</sup>) and linearly decreases with increasing dissolved water content.

**Table 2: Beer-Lambert law parameter values**

Sample	$\mu$ (g.cm <sup>-3</sup> ) Measured	$\mu$ (g.cm <sup>-3</sup> ) Calculated	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (wt%)	Abs	d (μm)
Sommata 1	2.685	2.50	4.95	0.802	24
Sommata 16	2.739	2.60	3.90	0.983	36
Sommata 13	2.757	2.64	3.30	0.815	37
Sommata 14	2.765	2.71	2.45	0.498	31
Sommata 15	2.782	2.81	1.43	0.407	39
Sommata 6	2.820	2.87	0.79	0.830	158
Etna II-3	2.547	2.521	3.60	1.159	35
Etna III-1	2.751	2.733	1.75	0.452	32
Etna II-7	2.746	2.726	1.47	0.738	46
Etna III-0.5	2.763	2.752	1.27	0.612	52
Etna II-6	2.756	2.755	1.19	0.514	45

*Density of the glass ( $\mu$ ) was measured using a pycnometer by the float-sink method.*

*3 measurements have been performed for each standards and the reported value is an average.*

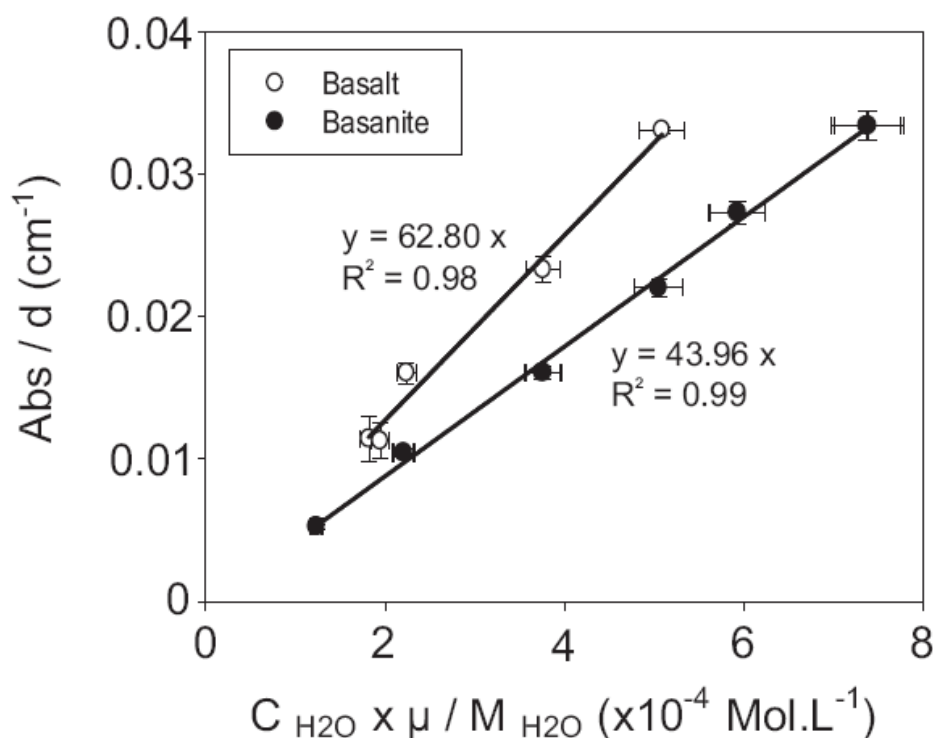
*Total water content dissolved in glass has been determined by Karl Fisher Titration (KFT) with a relative deviation of 5% (ISTO, Orléans).*

*Reported absorbance (Abs) value is an average of 2 to 4 measurements.*

*Reported glass thickness (d) is an average of 4 to 6 measurements.*

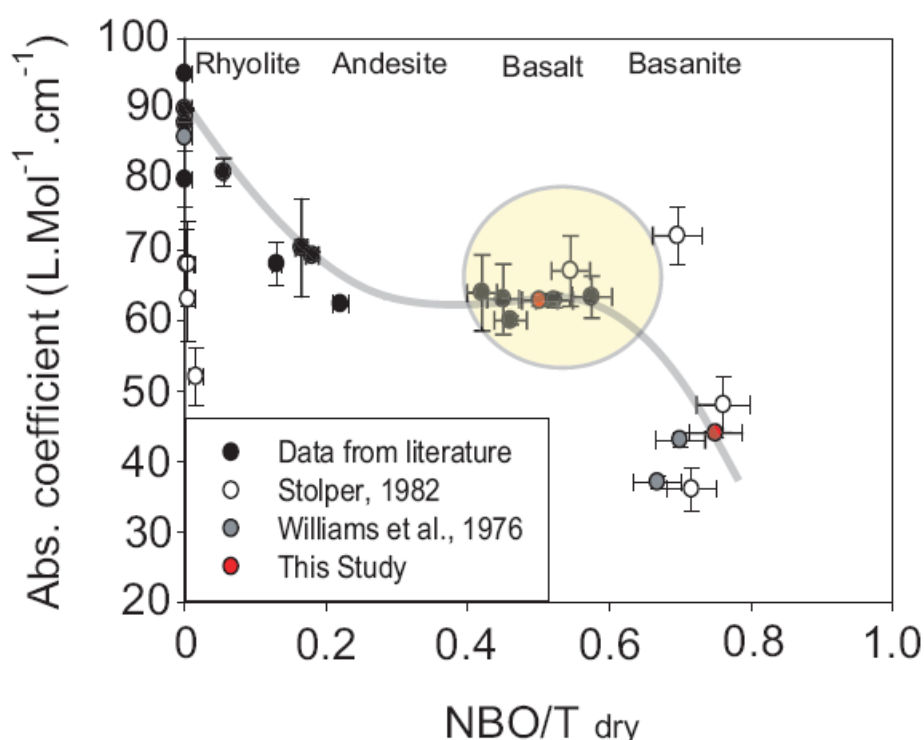
Table 2 also shows that measured density values are in good agreement with calculated density in basaltic sample using the Lange and Carmichael model (1987) and demonstrate the consistency of the results obtained by the calculation method for this composition. However, these calculated values are not consistent with those measured on basanitic standards from La Sommata. That why we prefer to consider the density value measured ( $2.70 \text{ g.cm}^{-3}$ ) on basanitic standards with the same range of water content (3.90 to 4.95 wt%) of basanitic melt inclusions.

The slopes of regression lines in Fig. 1 allow the determination of  $\epsilon_{3550}$  absorption coefficients. A value of  $63.0 \pm 0.8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  for basaltic set from Etna, and of  $44.0 \pm 0.5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  for basanitic set from La Sommata were thus obtained and provide the best regression fits to the measured absorbance values. The first value is very similar to those determined in previous studies (e.g. Dixon et al., 1988; Pandya et al., 1992; Danyushevsky et al., 1993) and commonly assumed for basalts.



**Figure 1.** (a) Regression plot of absorbance / thickness ratio vs.  $C_{H_2O}\rho/M_{H_2O}$  (mol.L<sup>-1</sup>) for basaltic (open symbols) and basanitic (filled symbols) glasses from, respectively, Etna and Vulcano (La Sommata). The slopes of calibration lines correspond to the respective molar absorptivities of each glass set. Slightly higher scattering in the basaltic dataset is due to moderate heterogeneity of its composition (Mercier et al., 2009).

The absorption coefficient is currently assumed to be constant for depolymerised composition, but the value for the basanitic composition is significantly lower than expected, compared to the basalts (Fig. 2). On the other hand, this result is consistent with measurements on similar natural compositions (basaltic products 10C-1 and FAMOUS 526-1) as obtained by Stolper (1982) or synthetic compositions (ICG and 0080) as obtained by Williams et al. (1976).



**Figure 2.** Variation of IR molar absorptivity ( $\epsilon_{3550}$ ) with glass polymerisation ( $NBO/T_{dry}$ ). Each value represents the average obtained on a set of measurements. Literature data for rhyolite to basalt (dark symbols) are from Behrens et al., 2009 ; Aubaud et al., 2009 ; Danyushevsky et al., 1993 ; Dixon et al., 1988, 1995 ; Ihinger et al., 1994 ; King et al., 2002 ; Larsen and Gardner 2004 ; Mandeville et al., 2002 ; Pandya et al., 1992 ; Yamashita et al., 1997. The large yellow circle represents the scattering of the Pandya et al. (1992) data for basalt. The gray curve represents the apparent evolution trend of the absorptivity coefficient  $\epsilon_{3550}$  and requires experimental data in the  $NBO/T$  range between 0.2 and 0.4 to be confirmed.

A further and independent validation of these results can be obtained using the results of Suh et al. (2008). In this study, the micro-FTIR analyses of water in basanitic glass inclusions have been reported assuming a  $\epsilon_{3550}$  value of  $63 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  as commonly considered in depolymerised glasses. These FTIR values are systematically 35% lower with respect to SIMS data reported by the same authors. Our new coefficient reduces the discrepancy to 5% that reconciles FTIR and SIMS analyses. We underline here the strong effect of glass composition on molar absorptivity in the range of depolymerised glasses.

Numerous studies have determined the FTIR molar absorptivity coefficient  $\epsilon_{3550}$  of the  $\text{H}_2\text{O}$  band at  $3550 \text{ cm}^{-1}$  for compositions ranging from rhyolites to basalts (Stolper, 1982; Dixon et al., 1988, 1995; Pandya et al., 1992; Danyushevsky et al., 1993; Ihinger et al., 1994; Yamashita et al., 1997; King et al., 2002; Mandeville et al., 2002; Larsen and Gardner, 2004; Aubaud et al., 2009; Behrens et al., 2009). Plotting the new and literature data altogether led us to indentify a general trend of decrease of the molar absorptivity  $\epsilon_{3550}$  as a function of dry glass polymerisation, as expressed by the structural parameter NBO/T (Fig. 2).

A first significant decrease occurs in range of polymerised composition from rhyolite (NBO/T = 0) to andesite (NBO/T = 0.20) and a second in most depolymerised composition like basanite (the highest NBO/T values). Instead an almost constant value could be assumed in the NBO range 0.20 to 0.60 (from andesite to basalt). However, we stress the need of new determinations of molar absorptivity coefficient in the NBO/T range 0.2–0.4 to confirm this trend. The general trend of decrease could be, at least in part, related to a decrease of  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}} / \text{OH}$  ratio with increasing depolymerisation (Silver et al., 1990; Pandya et al., 1992; Malfait, 2009; Xue, 2009). Of course, it is likely that the algebraic formulation of the parameters NBO/T adopted to represent, at first approximation, the polymerisation degree of a certain supercooled alumino-silicate melt is a) not directly reflecting the state of polymerisation in the glass in the full compositional range investigated, or b) that the state of polymerisation in the melt is not the only critical factor controlling the variation of FTIR spectra topology in multicomponent hydrous glasses; c) a complex competition between the depolymerisation mechanisms triggered by dissolution of network modifier cations and the polymerisation mechanisms somewhat played by water, especially for the most depolymerised melts, should be invoked (e.g. Giordano et al., in press).

An accurate observation of the dataset (Fig. 2) highlights the significant variation of the  $\epsilon_{3550}$  values in the same composition range (e.g. rhyolite, Stolper, 1982; and basalt, Pandya et al., 1992) without relationship with either the major element chemistry or the total water content. In the case of rhyolite, the  $\epsilon_{3550}$  scattering can probably come from the uncertainties

in the reported water contents of glasses which have been determined by different techniques and in different laboratories (Stolper, 1982).

In the case of basalt, Pandya et al. (1992) indicate that this scattering can be explained by variable quenching rate of natural samples. This assumption can be supported by other studies which have demonstrated an increase in the ratio of  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}} / \text{OH}$  for glasses synthesised at lower quenching rates compared to those more rapidly quenched (Stolper, 1989; Silver et al., 1990). However, the data scattering and the complex variation with NBO/T suggest that water bonding environment and not just speciation control the  $\epsilon_{3550}$  value. The variation of  $\epsilon_{3550}$  could thus depend on the competition among tetrahedral ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ) and non-tetrahedral cations ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}$ ) for hydroxyl in the melt and be affected by quenching rate (Pandya et al., 1992). Spectroscopic studies in polymerised silicate glasses (Xue and Kanzaki, 2004 ; Mysen and Cody, 2005; Xue, 2009) and experimental determination of physical properties of silicate melts (e.g., Giordano et al., 2008, in press) have suggested that the dissolution mechanism of water is dominated by the formation of TOH species. For more depolymerised compositions, free OH species become increasingly important and form MOH bonds (Xue, 2009).

Our review and the new determination highlight a global and coherent decreasing relationship between the  $\epsilon_{3550}$  values and the glass polymerisation degree. However, this relation is not firmly constrained and cannot be accurately predicted on the basis of the available dataset, because of the lack of experimental data for intermediate glasses. A critical point is that the quenching rate together with glass composition apparently exerts a role as important and cannot, a priori, be assessed in unknown samples.

#### *4.1.2 Matrix effect on Raman external calibration and molar scattering power of water*

The dependence of external calibration and molar scattering power of water on glass composition has been studied on 6 sets of hydrous glasses covering a  $\text{H}_2\text{O}_\text{T}$  range from 0.2 to 7.0 wt%). Three synthetic haplogranite glasses (HGG glass, Ardia et al., submitted), 2 metaluminous rhyolitic glasses from Turkey and Italy (LPST and LIP, Mourtada-Bonnefoi and Laporte, 2004; Di Muro et al., 2006a), 5 Na-phonolitic glasses (Mercato glass, Giordano et al., in press) and 3 K-phonolitic glasses (Pompei glass, Scaillet and Pichavant, 2004), 4 basaltic glasses (Etna glass, Mercier et al., 2009) and 5 basanitic glasses (La Sommata glass, Mercier et al., 2009) are investigated. All these glasses have been synthesised between 1 and 2 Kbar, except from the haplogranitic glasses which have been synthesised at 10 Kbar. To minimise the error associated with analytical conditions all these samples have been analysed

with the same spectrometer during a single session. Raman spectra of the variously hydrated HGG haplogranite and Mercato Na-phonolite glasses are reported here for the first time (Fig. 3) and summarised in Table 3.

**Table 3: Micro-Raman external procedure data and some glasses parameters (structural parameter, density and reflectance)**

Sample	$I_{H_2O_T}$ <sup>a</sup>	Std dev <sup>b</sup>	$C_{H_2O}$ (wt%) <sup>c</sup>	NBO/T <sub>dry</sub> <sup>d</sup>	Slope	$\mu$ <sup>e</sup>	Total reflectance
Lip 2	307	56	0.52	0.00	378.79	2.399	7.456
LAPORTE 2	2643	140	7.00	0.00			
HGG 3-2	1185	160	2.68	0.01	370.14	2.377	7.339
HGG 4-2	1403	435	3.63	0.01			
HGG 5-2	1800	345	5.24	0.01			
MERCATO 0,5-2	330	67	0.51	0.05	400.09	2.577	7.811
MERCATO 1-1	483	9	0.81	0.05			
MERCATO 2-2	1070	101	2.68	0.05			
MERCATO 3-2	1217	65	3.03	0.05			
MERCATO 4-2	1567	45	4.00	0.05			
POMP 2-2	1070	30	2.38	0.08	490.15	2.587	7.931
POMP 4-2	2177	15	4.43	0.08			
POMP 6-2	3363	80	6.80	0.08			
Etn II-6-1	684	25	1.19	0.48	538.02	2.769	9.867
Etn III-0,5-1	695	17	1.27	0.48			
Etn II-7-1	867	6	1.47	0.48			
Etn II-1-2	1597	15	3.04	0.48			
SOM1-1	2345	55	4.95	0.71	451.21	2.854	9.989
SOM15-1	601	51	1.43	0.71			
SOM 14-1	1070	0	2.45	0.71			
SOM 13-1	1420	50	3.30	0.71			
SOM 16-1	1715	15	3.90	0.71			

<sup>a</sup>: Height of the  $H_2O_T$  band at  $3550\text{ cm}^{-1}$  after cubic baseline subtraction. This value is an average of 2 to 4 measurements.

<sup>b</sup>: Standard deviation of the  $I_{H_2O}$  on 2 to 4 measurements.

<sup>c</sup>: Total water content of glass determined by KFT with 5% of relative error.

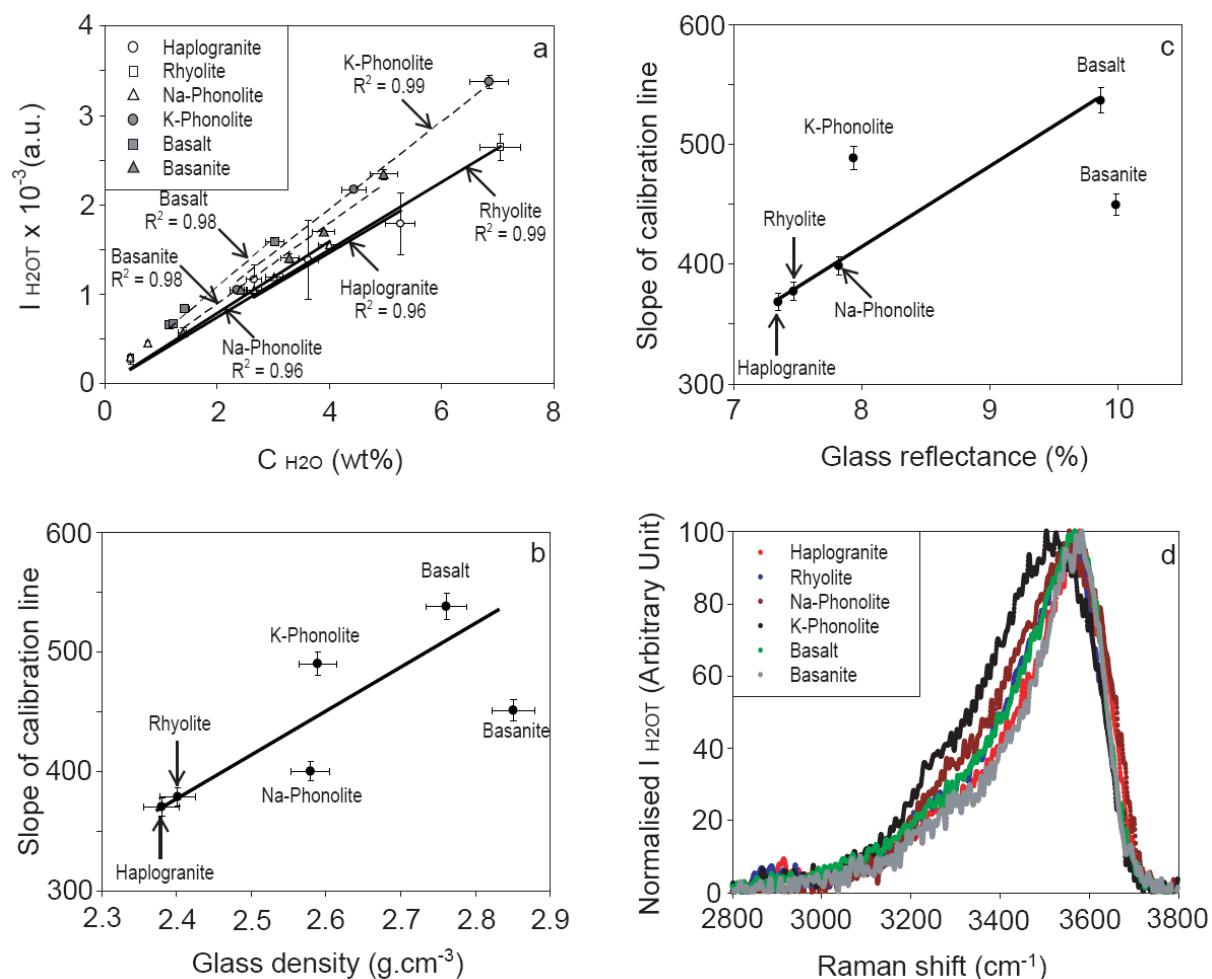
<sup>d</sup>: Structural parameter calculated for anhydrous composition.

<sup>e</sup>: Density has been calculated by Lange and Carmichael (1987) model for dry compositions ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

The height of the  $H_2O_T$  band increases linearly with the total dissolved amount of water in all glass sets (Fig. 3a). The precision of measurements performed at the glass surface decreases from black basalt, which allow measurement reproducibility within the 2 % relative error to transparent rhyolite which instead produce a more scattered cloud of data within the 15 % relative error. The observed different precisions are determined by two main reasons: 1) the higher focalisation accuracy of laser beam (at the sample surface) obtained on



self absorbing dark samples compared to the less accurate laser beam focalisation obtained on reflecting transparent glasses and 2) the larger error associated to the scattering of intensity data from a linear trend as a function of error in focalisation depth as obtained in transparent versus semi-transparent glasses (Mercier et al., 2009). For each glass data set the linear correlation between the band intensity and the water content passes through the axis origin and allows defining a line of slope  $k$  (eq.2) reported in the table 3.



**Figure 3.** (a) External calibration for Raman water analysis on the basis of the absolute measurements of intensity  $I_{H_2O}$  for six different chemical compositions. Evolution of the slope of the calibration lines as a function of (b) the glass dry calculated density and (c) glass reflectance. The glass density for each glass set has been either measured or calculated using the anhydrous composition. (d) Shape of the  $H_2O_T$  Raman band for an approximately constant  $H_2O$  content (around 3 wt%). These spectra have been normalised to the maximum value of the measured intensity.

An important finding is that the slope  $k$  of the lines changes with the bulk glass composition. The largest difference is measured between dark (high  $k$ ) and semi-transparent (lower  $k$ ) glasses. However, the slope is not simply correlated with self-absorption. Mafic (basalt, basanite) and potassic glasses (K-phonolite) on one side and rhyolite, haplogranite and sodic glasses (Na-phonolite) on the other side define two distinct groups within the explored range of water contents.

To understand the processes that affect the variations of  $k$ , we have tested different parameters which can act on glass structure, water bending environment or on the reflectance efficiency and thus possibly influence the number of collected photons related to the stretching of OH and H<sub>2</sub>O species. Specifically, we tested the effect of synthesis pressure, absorption, density and reflectance of glasses.

Rhyolitic and haplogranitic glasses respectively synthesised at 2 and 10 Kbar plot on the same trend, suggesting that, at least in this pressure range, synthesis pressure has not a significant effect on the  $k$  variation. These results are consistent with the finding of Thomas et al. (2008b) showing an external calibration on highly polymerised glasses which plot on a single line and passes through the zero in the range 0.002 – 40 wt%. Furthermore, all the other compositions have been synthesised between 1 and 2 Kbar and define an important variation in  $k$  further indicating that pressure is not the main parameter producing this effect.

The observed high rate of intensity increase in dark glasses is unexpected because Raman intensity decreases with self-absorption (Waters, 1994). However, dark glasses are, at least in our data set, also denser (Table 3) and therefore contain a greater number of O-H bonding in the same volume compared to semi-transparent glasses. We can observe a general positive correlation between the evolution of  $k$  and the dry glass densities (Fig. 3b), calculated using the model of Lange and Carmichael (1987), but entached of scattering ( $R^2 = 0.75$ ). The scattering can, at least in part, be understood considering that contrasting densities will correspond to slightly different excitation volumes because of changes of the refraction index. Moreover, changes in refraction index would also affect optical properties of glasses such as diffusive reflectance. We have thus determined the glass reflectance potential for each hydrous standard set.

This parameter has been determined following the calculation model defined by Flügel (2009a,b) associated to SciGlass database ([www.sciglass.info](http://www.sciglass.info)) where reflectance is defined as:

$$R = \frac{(n_0 - n_g)^2}{(n_0 + n_g)^2} \times 100 \quad (5)$$

where  $R$  is the reflectance index at the interface glass/air,  $n_0$  is the refractive index of the first medium (air;  $n_0=1$ ) and  $n_g$  is the refractive index of the second medium (e.g. glass). The  $n_g$  value follows a non linear relation with glass density according to references above. The good correlation between  $k$  and glass reflectance (Fig. 3c) suggests that this parameter operates together with glass density to increase the scattering intensity of a given medium. This correlation is extremely well defined if we consider the three most polymerised sets (rhyolites, haplogranites and Na-phonolites) and the basaltic set. Thus, we can indentify two parameters (density and reflectance) that increase the scattering intensity and two parameters (self-absorption and refractive index) that have an opposite effect. The absence of a perfect linear correlation depends on two factors: 1) synthesis pressure induces an increase in density and likely in refractive index, that have two opposite effects on scattering intensity; 2) The refractive index has a non linear correlation with density and therefore with pressure.

K-phonolites and basanites deviate from this general trend. In those glass sets, the Raman band is significantly broader (K-phonolite) or narrower (basanite) than the other sets (Fig. 3d). This suggests that the H-bonding strength and possibly the water speciation may also play an important role in affecting the cross-section of  $H_2O_T$  and the scattering intensity.

In summary, we have highlighted a significant matrix effect on the  $H_2O_T$  Raman band which can be essentially controlled by the glass density and its reflectance potential. However, this effect is only weakly constrained because the cross section can significantly vary for some specific glass composition (i.e. alkaline phonolite, basanite). Thus, a general evolution of  $k$  with glass composition and possibly systems conditions draw attention here, but, as in the case of IR coefficient, we cannot define a general model able to accurately predict this variation. So, accurate quantification of water content dissolved in melt inclusions requires a good standardisation with glasses whose composition matches as well as possible that of the unknown. This is an important result for water content determination using the external calibration because until now this method was assumed to be poorly dependent on matrix effect (Thomas, 2000; Chabiron et al., 2004; Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a,b; Thomas et al., 2008a,b; Mercier et al., 2009). This effect is here clearly recognised for the first time. Even if the matrix effect in external calibration remains significantly lower than in internal calibration (Mercier et al., 2009), it must be taken into

account for accurate measurements of H<sub>2</sub>O. In this way, basanite from La Sommata, basalts from Etna (Mercier et al., 2009) and andesite from Krakatau (Mandeville et al., 2002) have been used, in the following section, as glass standards to determine the H<sub>2</sub>O content dissolved respectively in basanitic melt inclusions from La Sommata, in basaltic melt inclusions from Stromboli and in trachy-andesitic melt inclusions from Vanuatu.

#### *4.1.3. Correction of matrix effect in Raman internal calibration by parameterisation procedure*

The variation of the height ratio  $I_{LF} / I_{HF}$  with glass composition (Fig. 4) has been calibrated on 20 anhydrous glasses previously studied by Mercier et al. (2009). The set of dry glasses spans a large range of composition from highly polymerised silicic (metaluminous rhyolite) to highly depolymerised mafic (tephrite and basanite) glasses. The effect of water on the  $I_{LF} / I_{HF}$  ratio has instead been constrained using a subset of the hydrous glasses (La Sommata basanite, Etna basalt, Pollena Na-phonolite, Pompei K-phonolite and rhyolites) also previously studied by Mercier et al. (2009). All new micro-Raman data have been reported in the Table 4.

**Table 4: Micro-Raman spectroscopy data on glass standards and their structural parameters values (NBO/T, SM)**

			$I_{LF}^a$	$I_{HF}^b$	$I_{LF}/I_{HF}$	$C_{H_2O}^c$	NBO/T <sup>d</sup>	SM <sup>d</sup>
<b>Dry glasses</b>								
<b>Location</b>	<b>Sample</b>	<b>composition</b>						
Rattlesnake Tuff	rtf	metal. rhyolite	1760	377	4.67	0.00	0.00	8.08
New Berry	nwb	metal. rhyolite	1690	412	4.10	0.00	0.02	10.16
Monte nuovo	MN	trachyte	1730	751	2.30	0.00	0.05	16.07
Mercato	Mer 1600	phonolite	1590	639	2.49	0.00	0.05	17.13
Phlegrean Field	MNV	trachyte	1620	651	2.49	0.00	0.07	15.15
Montaña Blanca	Td_ph	phonolite	1470	731	2.01	0.00	0.10	17.65
Phlegrean Field	NYT	trachyte	1170	791	1.48	0.00	0.12	18.84
Unzen	UNZ	dacite	1580	863	1.83	0.00	0.14	16.79
Montserrat	MST	andesite	1490	1120	1.33	0.00	0.15	19.67
Phlegrean Field	FRB	latite	942	781	1.21	0.00	0.22	22.03
Pompei	POMP	phonolite	1370	1070	1.28	0.00	0.23	23.46
Merapi	MRP	andesite	1270	1380	0.92	0.00	0.26	25.21
Vesuvius	Ves_W	phonolite	1180	1260	0.94	0.00	0.26	24.08
Vesuvius	Ves_G	phonolite	931	1610	0.58	0.00	0.27	24.43
Phlegrean Field	Min2b	shoshonite	981	1220	0.80	0.00	0.30	25.57
Etna	ETN	trachybasalt	707	1190	0.59	0.00	0.50	31.13
Vesuvius (I)	Ves_Gt	phonotephrite	873	1570	0.56	0.00	0.53	31.12
Sommata	somanh	basanite	857	2050	0.42	0.00	0.79	36.95
Sommata	somscor	basanite	592	2000	0.30	0.00	0.76	36.24
Eifel, D	EIF	basanite	648	2200	0.29	0.00	1.16	43.58

**Table 4 (continued): Micro-Raman spectroscopy data on glass standards and their structural parameters values (NBO/T, SM)**

			$I_{LF}^a$	$I_{HF}^b$	$I_{LF} / I_{HF}$	$C_{H_2O}^c$	NBO/T <sup>d</sup>	SM <sup>d</sup>
hydrous glasses								
Location	Sample	composition						
Sommata	som13	basanite	649	1380	0.47	3.30	1.08	42.64
Sommata	som15	basanite	660	1790	0.37	1.43	0.91	39.34
Sommata	som1	basanite	1000	1540	0.65	4.95	1.24	45.37
Sommata	som6	basanite	805	1820	0.44	0.79	0.81	37.32
Etna	etna9	basalt	800	1710	0.47	0.40	0.53	32.15
Etna	etnaII-1	basalt	1200	1690	0.71	3.04	0.76	37.13
Etna	etnaII-6	basalt	994	1780	0.56	1.19	0.59	33.51
Pollena	472D-v2	Na-phonolite	1730	1210	1.43	2.52	0.41	30.92
Pollena	472D-v4	Na-phonolite	1640	1020	1.61	4.67	0.60	36.06
Pollena	472D-v6	Na-phonolite	1710	1010	1.69	6.70	0.80	40.43
Pompei	79AD-f2	K-phonolite	1790	667	2.68	2.38	0.28	26.21
Pompei	79AD-f4	K-phonolite	1830	646	2.83	4.43	0.45	31.50
Pompei	79AD-f6	K-phonolite	1870	630	2.97	6.80	0.67	36.96
Lipari	lip	metal. rhyolite	1870	435	4.30	0.52	0.05	11.31
Mexico	mm772	metal. rhyolite	1920	389	4.94	3.50	0.27	19.40
Turkey	GD	Rhyolitic obsidian	1870	344	5.44	7.00	0.54	27.85

<sup>a</sup>: Height of the LF band at  $490\text{ cm}^{-1}$  after cubic baseline subtraction.

<sup>b</sup>: Height of the HF band at  $960\text{ cm}^{-1}$  after cubic baseline subtraction.

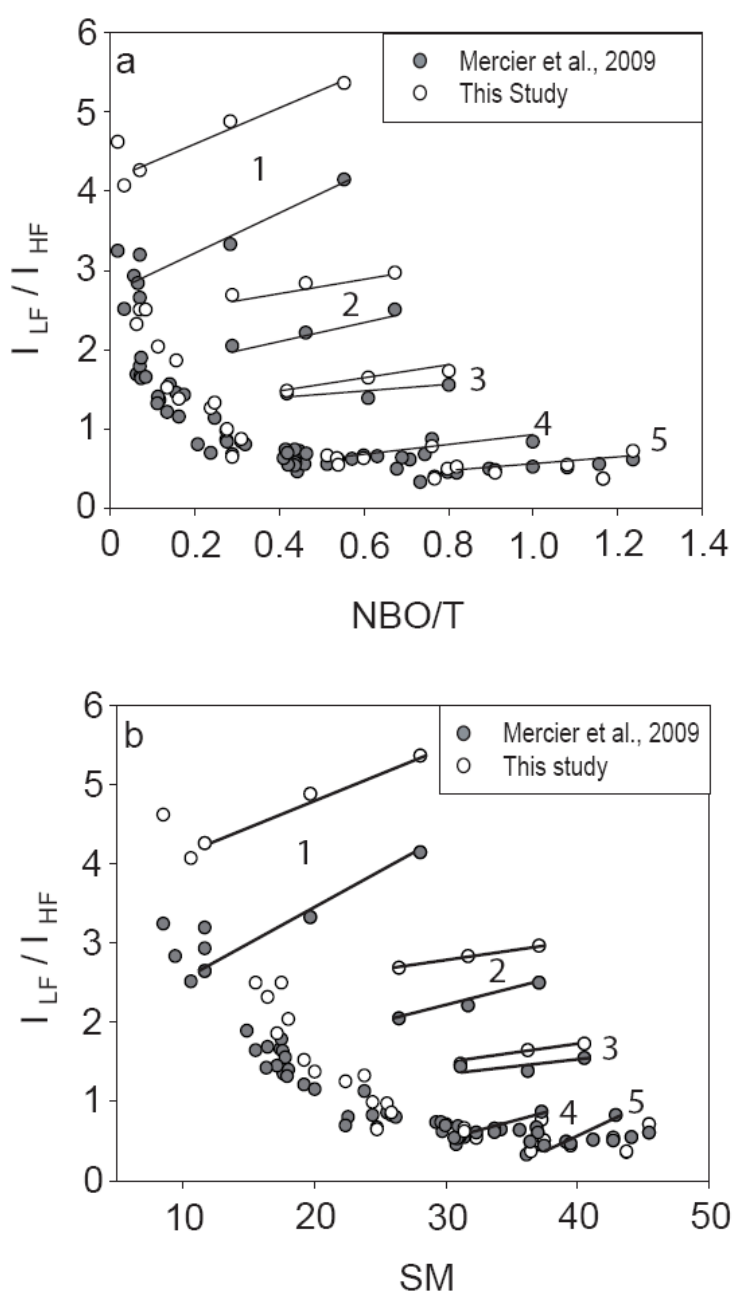
<sup>c</sup>: Total water content of glass determined by KFT with 5% of relative error.

<sup>d</sup>: Structural parameter calculated for hydrous composition

As previously demonstrated (Mercier et al., 2009), the intensity ratio between the two main bands decreases with increasing glass depolymerisation, as expressed by structural parameters such as NBO/T (Fig. 4a) or SM (Fig. 4b). Moreover, water dissolution exerts an increasing effect on the band ratio from depolymerised (basanite) to polymerised glasses (rhyolite). The new data set confirms the general evolution previously described (Di Muro et al., 2006b; Mercier et al., 2009). However, these data acquired on a different spectrometer (InVia, manufactured Renishaw) and with lower excitation energy (532 nm; 5mW) slightly differ from previous ones acquired with a Labram HR800 (manufactured Jobyn Yvon) with higher excitation energy (514 nm; 7.4 mW). Band intensity ratios of polymerised glasses (NBO/T<0.3 and SM<25) increase with decreasing excitation power. No appreciable differences can instead be observed in depolymerised glasses for the range of excitation power we tested. These observations can be easily explained considering two main factors.

First, the HF band is located at higher wavenumber (lower energy) than the LF band and therefore its intensity will be highly sensitive to increase in excitation energy. Second, in spectra of polymerised glasses, HF is a low-intensity band, whose signal/background ratio

will be highly improved by an increase in excitation energy. In conclusion, band intensity ratio of depolymerised glasses (dry and anhydrous), the focus of this research, is poorly dependent on excitation energy. These findings make clearly the correction of matrix effect for the internal calibration procedure much easier and robust for basaltic and andesitic glasses than for polymerised samples as rhyolites. Matrix correction for mafic glasses can thus be performed by calibrating the variation of  $I_{LF} / I_{HF}$  ratio only in a narrow range of glass compositions. The  $I_{LF} / I_{HF}$  ratio appears more sensitive to analytical conditions when the SM parameter is used as a proxy of glass polymerisation (Fig. 4). Consequently, we suggest to use the parameter NBO/T for the empirical calibration needed for correction of the matrix effect.

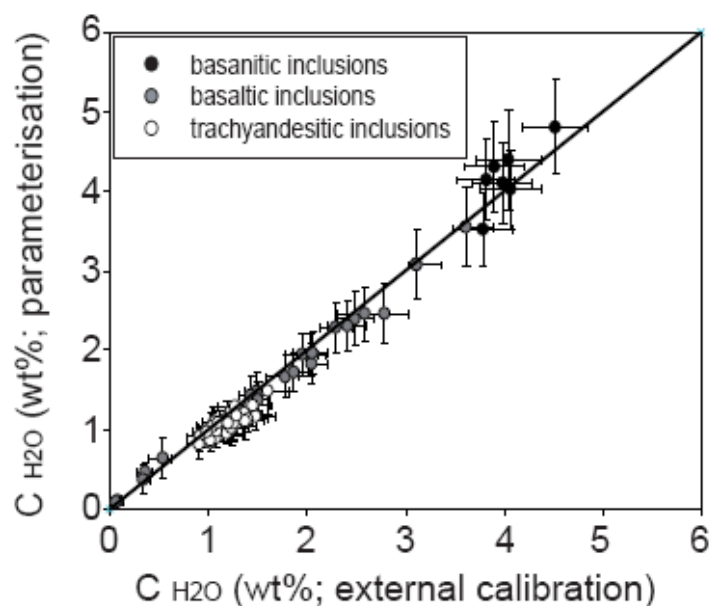


**Figure 4.** Measured variation of the intensity ratio of the two main Raman bands related to vibration of the glass network (LF, Low Frequency; HF, High frequency), as a function of glass polymerisation expressed as NBO/T (a) and SM (b) in natural anhydrous and hydrous glasses. Comparison between this work (open symbols) and Mercier et al., 2009 study (filled symbols) highlights the effect of laser power on the sample on band intensity ratios. Numbers refer to the hydrous glass sets: 1) rhyolite; 2) Pompeï K-phonolite; 3) Pollena Na-phonolite; 4) Etna basalt; 5) La Sommata basanite.

## 4.2. Quantification of water content dissolved in melt inclusions using FTIR and Raman spectroscopic methods

### 4.2.1. Raman determination of $H_2O$ using external and internal parameterisation procedures

The two analytical procedures defined in the previous paragraphs have been tested on a large number of basanitic (n: 7), basaltic (n: 24) and andesitic (n: 35) natural melt inclusions, for which a subset of water concentrations is reported in Table 1. For internal procedure, the parameterisation has been performed on a more restricted range of composition, focused on a set of depolymerised glasses ( $0.23 < \text{NBO/T} < 1.16$ ). The Figure 5 demonstrates the perfect agreement between the  $H_2O$  analyses obtained by the two procedures. This is an important result which proves that the matrix effect, can be accurately predicted on a large range of composition (NBO/T from 0.30 to 1.06) and  $H_2O$  content ( $C_{H_2O}$  from 0.3 to 4.8 wt%) following the parameterisation method proposed by Mercier et al., (2009). Careful examination of the datasets indicates that the external procedure tends to overestimate water contents in andesitic and basaltic glass inclusions and underestimates in basanitic glass inclusions. The shift between the two sets increases from 0.08 wt% at  $H_2O < 1.5$  wt%, to 0.12 wt% in the range  $1.5 \text{ wt\%} < H_2O < 3.0 \text{ wt\%}$ , to 0.16 wt% in the range  $3.5 \text{ wt\%} < H_2O < 4.8 \text{ wt\%}$ . The relative difference, instead, vary indifferently between 0 and 5% relative. As discussed further, those differences are within the error limits associated with each procedure.



**Figure 5.** Comparative micro-Raman analysis of  $H_2O$  in natural olivine-hosted melt inclusions using external and internal parameterisation procedures.

Analysis of error propagation indicates that the accuracy of external procedure is higher than that of internal parameterisation procedure (Fig. 5). For the former, the error is associated to a) the standard homogeneity, b) the signal/background ratio that is near detection limit for total water contents of about 0.1 wt for the adopted analytical conditions and c) the focusing that increases from absorbing to transparent samples. Any error of focusing on a given glass homogeneous in composition but results in a deviation of the H<sub>2</sub>O concentrations determined using both external and internal procedures, from 1:1. Such an error is thus easily identified and corrected. The determination of water content by external calibration can be defined as:

$$C_{H_2O_{unk}} = \frac{I_{unk}}{k} = \frac{I_{unk}}{I_{std}} \times C_{H_2O_{std}} \quad (6)$$

where  $C_{H_2O_{unk}}$  and  $C_{H_2O_{std}}$  are the water contents, respectively, dissolved in unknown and in standard glass in wt%,  $I_{unk}$  and  $I_{std}$  are the intensities of the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band respectively measured in the unknown and in standard glass and  $k$  is the slope of calibration line. If the glass standards and the unknown samples are identical (composition, synthesis conditions ...), the precision of water content determined by external calibration will depend on error associated with water content determination on standard glasses and their homogeneity. In this study, the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> contents in glass standards have been determined by KFT (Karl Fisher Titration) with a relative error of about 5 %, except for LIP glasses which has been determined by hydrogen manometry. However, standards are never perfectly identical to the unknown samples. So, if the focusing correction is correctly assessed, the associated error of the  $C_{H_2O_{Tunk}}$  will secondarily depend on homogeneity differences between standards glasses and melt inclusions and on their water content. In that case, accuracy of  $C_{H_2O_{Tunk}}$  will increase from water-poor (near to the detection limits measurements) to water-rich samples. Thus, we have estimated a relative error of 6-7% for the water-rich samples (H<sub>2</sub>O ≥ 3 wt%) and 7-9% for the water-poor ones (H<sub>2</sub>O < 1.5wt%).

Matrix corrected internal calibration (parameterisation procedure) is based on a larger number of parameters, namely  $I_{LF}$ ,  $I_{HF}$ ,  $I_{H_2O_T}$ ,  $NBO/T_{dry}$  and empirical fitting parameters. All these parameters contribute to the overall error of water content determination which may be estimated by the formula:



$$(C_{H_2O}) = f(a_1, a_2, \dots)$$

$$\sigma_{(C_{H_2O})}^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial a_i} \right)^2 \cdot \sigma_{a_i}^2 \quad (7)$$

where  $a_1$  is  $I_{H_2O_T}$ ,  $a_2$  is  $I_{LF}$ ,  $a_3$  is  $I_{HF}$  and  $a_4$  is  $NBO/T_{dry}$ . The  $NBO/T_{dry}$  is the parameter which has the higher weight on this error determination, particularly when we have no information on the glass/melt iron oxidation state. As discussed in Mercier et al. (2009), an average value of iron oxidation state of 0.5 is assumed for the dry glass standards quenched in air. Moreover, the calculation assumes that all  $Fe^{3+}$  play a role of network former, while  $Fe^{2+}$  is a network modifier. In the analysis of glass inclusions, the iron oxidation state is not directly determined and a  $Fe^{3+}/Fe_T$  ratio ( $Fe_T = Fe^{3+} + Fe^{2+}$ ) of 0.25 has been estimated. This value has been calculated using the Kress and Carmichael model (1991) and corresponds to  $fO_2$  of NNO. This fugacity is very close of those already published for La Sommata and Stromboli (Métrich and Clocchiatti, 1996; Pichavant et al., 2009). A change of 0.5 in NNO value does not significantly affect the determination of total water content (3% relative). Furthermore, the error associated to  $I_{H_2O_T}$  increases with decreasing water content. Finally, total water content determination by parameterisation can be improved by reducing the range of glass compositions fitted for matrix effect correction and determination of the empirical parameter values. For instance, when fitting is performed only in the range corresponding to the compositions of interest (andesite to basanite), the relative error of calculated water content decreases to 12 – 15% instead of 20 – 24% in a broader range. Empirical parameters values for this range of composition have been reported into the Table 5.

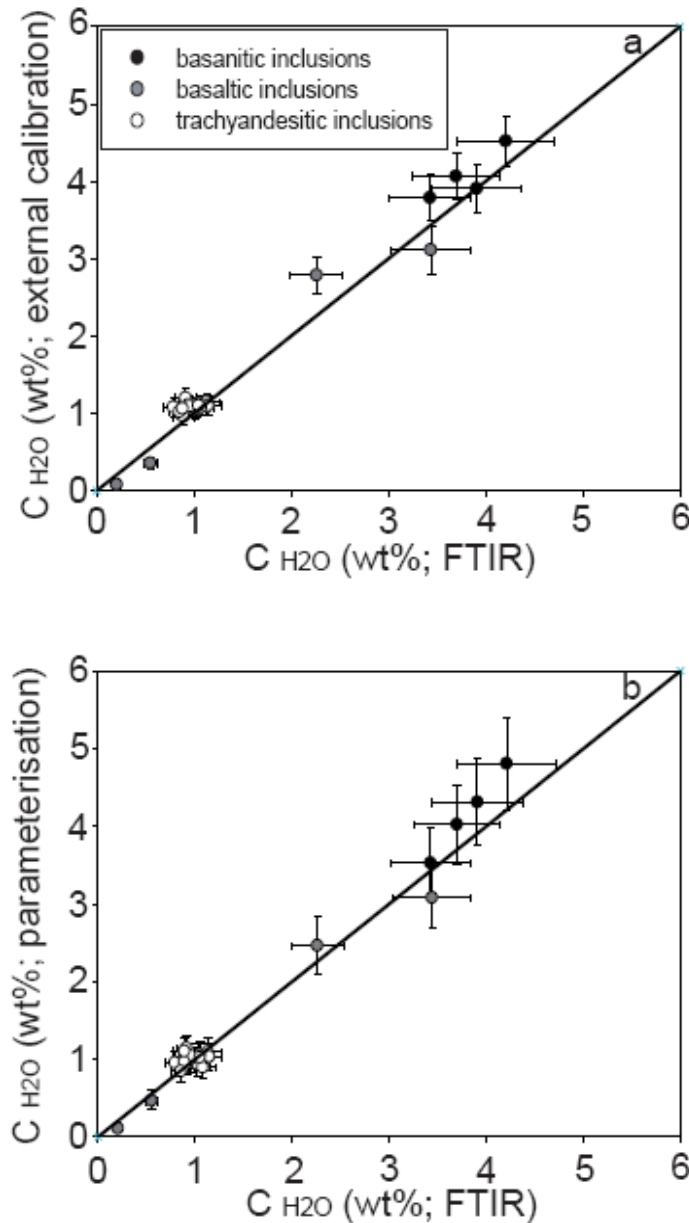
**Table 5: Adjustable parameters of the equation describing  $I_{LF}/I_{HF}$  variations in function of glass polymerisation degree as expressed by  $NBO/T$**

parameters values (NBO/T)	A1	B1	C1	D1	E1	F1
	-0.4561	902401	4060427	0.0013	-0.0023	-0.4561

#### 4.2.2. Comparison of water content determined by FTIR and micro-Raman spectroscopic methods

In figure 6, we compare the total water contents determined by micro-FTIR and micro-Raman on a set of 23 sealed melt inclusions. Micro-FTIR data on basanitic and andesitic glasses are in good agreement with micro-Raman data. The largest discrepancy is

observed for one with 2.33 wt% of water content (by micro-FTIR). This can be explained by the fact that all the inclusions in this study have been firstly prepared for Raman measurement to avoid possible problems due to doubly polished procedure (fracture, epoxy residue, glass fluorescence) except for this melt inclusion. Moreover, this melt inclusion exposed the lowest  $Fe_{TOT}$  and high MgO contents. Thus, its optical properties could be consequently different and affected its  $\epsilon_{3550}$  value.



**Figure 6.** Comparison between water analyses in natural mafic melt inclusions by micro-FTIR and micro-Raman spectroscopy using (a) external and (b) internal parameterisation procedures.

This discrepancy reduces when the comparison is performed with the parameterisation method (Fig. 6b). However, globally we demonstrated here that, with appropriate calibration procedures, determination of water content dissolved in natural

sample as melt inclusions is extremely coherent between the two spectroscopic methods over a large range of composition and water content. Furthermore, this excellent correlation validates the different choices of glass standards for Raman spectroscopic methods and the new determination of micro-FTIR  $\epsilon_{3550}$ .

## 5. CONCLUSIONS

Our micro-FTIR results on the H<sub>2</sub>O band at 3550 cm<sup>-1</sup> and literature data allow us to recognize for the first time an overall evolution of the molar absorptivity  $\epsilon_{3550}$ , as it decreases from 80-95 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> in rhyolite to 61-69 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> in andesite - basalt range and finally to 36-48 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> in basanite. The dataset points to progressive decrease of the coefficient  $\epsilon_{3550}$  with increasing glass depolymerisation (NBO/T > 0.6). However, experimental data are needed now to constrain the general function fitting the molar absorptivity evolution, in particular in the range of dacitic-andesitic compositions and specifically for NBO values from 0.20 to 0.40.

Calibration of the absolute (external procedure) or scaled (parameterisation) intensity of the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> Raman band on a set of glass standards allows us to identify the effect of the H<sub>2</sub>O concentration on Raman spectra topology and to improve the accuracy of Raman analysis of H<sub>2</sub>O. Actually, systematic Raman analysis of a different sets of hydrous glasses evidence a linear increase of the H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band height with the total H<sub>2</sub>O content. We validate the calibration procedure of micro-Raman analysis and demonstrate the perfect agreement between FTIR and Raman determination of the H<sub>2</sub>O in natural glass samples and glass inclusions over a large range of both compositions and H<sub>2</sub>O contents.

We found that the matrix effect of the external Raman procedure mainly depends on the self reflectance and density of the glasses and in some case on specific water bonding environment in K-phonolite and basanite. This complex relation does not allow us to establish a model to predict this effect. Accurate determination of H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> using this procedure requires the selection of glass standards having close, but not necessarily identical, compositions relative to unknown. Matrix effect of the Raman internal calibration procedure relies on glass polymerisation, iron oxidation state and total H<sub>2</sub>O content. This effect can be efficiently corrected using the empirical procedure previously described (Mercier et al., 2009) and validated here. In silicic glasses, matrix correction requires accurate control of excitation energy delivered on the sample. In mafic melts, this effect is significantly reduced

because of the minor sensitivity of reference IF, HF bands on chemical, structural and analytical parameters, including the total H<sub>2</sub>O content. The parameter NBO/T<sub>dry</sub> has the most influence in the error because of the weak constraints on glass iron oxidation state. However, an error of 0.5 on NNO introduces extremely reduced variation of water content of ~ 3 % relative.

Finally, we show the excellent agreement between the H<sub>2</sub>O analysis derived from the measurement of the intensity of the absorption (FTIR) and scattering (Raman) H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> band at 3550 cm<sup>-1</sup> in natural and complex samples as melt inclusions. Finally, we stress that micro-Raman offers a valuable method for analysing H<sub>2</sub>O in one side polished glass inclusions.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work represents part of the Ph.D. research of M. Mercier and was supported by ANR program –MIME, ANR-07-BLAN-0130-02. We are grateful to P. Ardia for support in synthesis of hydrous haplogranitic (HGG) and Na-phonolitic (Mercato) glasses, B. Scaillet for K-phonolite (Pompei), D. Laporte for rich-water rhyolitic glass and to D. Massare for his help to the densities measurements.

## REFERENCES

- Agrinier P. and Jendrzewski N. (2000). Overcoming problems of density and thickness measurements in FTIR volatile determinations: a spectroscopic approach. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 265-272.
- Ardia P., Di Muro A., Massare D., Sanchez-Valle C., Schmidt M.W. and Giordano D. (Submitted). Densification mechanisms of haplogranite glasses at increasing water contents and pressure (1 atm – 2.5 GPa): insights from density and Raman data. *Chem. Geol.*
- Arredondo E.H. and Rossman G. (2002). Feasibility of determining the quantitative OH content of garnets with Raman spectroscopy. *Am. Min.* **87**, 307-311.
- Aubaud C., Bureau H., Raepsaet C., Khodja H., Withers A.C., Hirschmann M.M. and Bell D.R. (2009). Calibration of the infrared molar absorption coefficients for H in olivine,

- clinopyroxene and rhyolitic glass by elastic recoil detection analysis. *Chem. Geol.* **262**, 78-86.
- Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L. and Wu C.K. (1980). Infrared spectra of a water-containing glass. *J. Am. Cer. Soc.* **63**, 481-485.
- Behrens H., Misiti V., Freda C., Vetere F., Botcharnikov R.E. and Scarlato P. (2009). Solubility of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in ultrapotassic melts at 1200 and 1250 °C and pressure from 50 to 500 MPa. *Am. Min.* **94**, 105-120.
- Behrens H., Roux J., Neuville D.R. and Siemann M. (2006). Quantification of dissolved H<sub>2</sub>O in silicate glasses using confocal micro-Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **229**, 96-112.
- Cervantes P. and Wallace P. (2003). Magma degassing and basaltic eruption styles: a case study of ~2000 yr BP Xitle volcano in central Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **120**, 249-270.
- Chabiron A., Pironon J. and Massare D. (2004). Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 485-492.
- Danyushevsky L.V., Falloon T.J., Sobolev A.V., Crawford A.J., Carroll M. and Price, R.C. (1993). The H<sub>2</sub>O content of basalt glasses from Southwest Pacific back-arc basins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 347-362.
- Davis M.G., Garcia M.O. and Wallace P. (2003). Volatiles in glasses from Mauna Loa volcano, Hawaiï: implications for mantle degassing and contamination, and growth of Hawaiian volcanoes. *Contrib. Min. Petrol.* **144**, 570-591.
- Devine J.D., Gardner J.E., Brack H.P., Graham D.L. and Rutherford M.J. (1995). Comparison of microanalytical methods for estimating H<sub>2</sub>O contents of silicic volcanic glasses. *Am. Min.* **80**, 319-328.
- Di Muro A., Villemant B., Montagnac G., Scaillet B. and Reynard B. (2006a). Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal Micro-Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 2868-2884.
- Di Muro A., Giordano D., Villemant B., Montagnac G., Scaillet B. and Romano C. (2006b). Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry. *Appl. Geochem.* **70**, 802-812.
- Di Muro A., Métrich N., Mercier M., Giordano G., Massare D. and Montagnac G. (2009). Micro-Raman Determination of Iron Redox State in Dry Natural Glasses: Application to Peralkaline Rhyolites and Basalts. *Chem. Geol.* **259**, 78-88.

- Dixon J.E., Stolper E. and Delaney J.R. (1988). Infrared spectroscopic measurements of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 87-104.
- Dixon E.J., Stolper E.M. and Holloway J.R. (1995). An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models. *J. Petrol.* **36**, 1607-1631.
- Flügel A. (2009a). Statistical regression modelling of glass properties – a tutorial. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A.* **50** (1), 25-46.
- Flügel A. (2009b). How can we obtain reliable glass data from the literature? *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A.* **50** (1), 53-56.
- Galeener F.L. and Mikkelsen Jr. J.C. (1981). Raman diffusion profilometry: OH in vitreous SiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **38**, 336-338.
- Gioncada A., Clocchiatti R., Sbrana A., Bottazzi P., Massare D. and Ottolini L. (1998). A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system. *Bull. Volcanol.* **60**, 286-306.
- Giordano D. and Dingwell D.B. (2003). Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**, 337-349.
- Giordano, D., Russel, J.K. et Dingwell, D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **271**, 123-134.
- Giordano D., Ardia P., Romano C., Dingwell D.B., Di Muro A., Schmidt M.W., Mangiacapra A. and Hess K.U. (in press). The rheological evolution of alkaline Vesuvius magmas and comparison with alkaline series from the Phlegrean Fields, Etna, Stromboli and Teide. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Hervig R.L., Mazdab F.K., Moore G. and Mc Millan P.F. (2003). Analyzing hydrogen (H<sub>2</sub>O) in silicate glass by secondary ion mass spectrometry and reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. In: *De Vivo, B., Bodnar, R.J. (Eds.), Melt inclusions in volcanic systems methods, applications and problems. Elsevier*, 83-103.
- Ihinger P.D., Hervig R.L. and McMillan P.F. (1994). Analytical methods for volatiles in glasses. *Volatiles in Magma, Reviews in Mineralogy, Mineral. Soc. Am.* **30**, 67-112.
- King P.L., Vennemann T.W., Holloway J.R., Hervig R.L., Lowenstern J.B. and Forneris J.F. (2002). Analytical techniques for volatiles: A case study using intermediate (andesitic) glasses. *Am. Min.* **87**, 1077-1089.
- King P.L., Dalby K.D., Lui D.K. and Griffin T. (2005). A new reflectance IR spectroscopy method for analyzing H<sub>2</sub>O in rhyolitic to basaltic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69** (suppl. 1), A744.

- Kress V.C. and Carmichael I.S.E. (1991). The compressibility of silicate liquids containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.* **108**, 82-92.
- Lange R.A. and Carmichael I.S.E. (1987). Densities of  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_3\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 2931-2946.
- Larsen J.F. and Gardner J.E. (2004). Experimental study of water degassing from phonolite melts: implications for volatile oversaturation during magmatic ascent. *J. Volc. Geoth. Res.* **134**, 109-124.
- Malfait W.J. (2009). The  $4500\text{cm}^{-1}$  infrared absorption band in hydrous aluminosilicate glasses is a combination band of the fundamental (Si,Al)-OH and O-H vibrations. *Am. Min.* **94**, 849-852.
- Mandeville C.W., Webster J.D., Rutherford M.J., Taylor B.E., Timbal A. and Faure K. (2002). Determination of molar absorptivities for infrared adsorption bands of  $\text{H}_2\text{O}$  in andesitic glasses. *Am. Min.* **87**, 813-821.
- Mercier M., Di Muro A., Giordano D., Metrich N., Lesne P., Pichavant M., Scaillet B., Clocchiatti R. And Montagnac G. (2009). Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 197-217.
- Métrich N. and Clocchiatti R. (1996). Sulfure abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. *Goechim. Cosmochim. Acta.* **60**, 4151-4160.
- Métrich N., Allard P., Spilliaert N., Andronico D. and Burton M. (2004). 2001 flank eruption of the alkali-and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228**, 1-17.
- Métrich N., Bertagnini A., Garaebiti E., Belhadj O., Edouard D. and Mercier M. (2008). First Assessment Of Volatiles Dissolved In Magma Feeding Yasur Activity (Vanuatu Arc). *A.G.U. Fall Meeting, San Fransisco.* V21B-2098. (abstr.).
- Métrich N., Bertagnini A. and Di Muro A. (submitted). Conditions of Magma Storage, Degassing and Ascent at Stromboli: New Insights into the Volcano Plumbing System with Inferences on the Eruptive Dynamics. *J. Petrol.*
- Mourtada-Bonnefoi C.C. and Laporte D. (2004). Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt, an experimental study of the effect of ascent rate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 521-537.
- Mysen B.O. (1988). Structure and properties of silicate melts. *Elsevier.* Amsterdam.

- Mysen B.O. and Cody G.D. (2005). Solution mechanisms of H<sub>2</sub>O in depolymerized peralkaline melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 5557-5566.
- Nakamoto K. (1978). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. *3<sup>rd</sup> edn. New York: John Wiley*, 448pp.
- Newman S., Stolper E.M. and Epstein S. (1986). Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. *Am. Min.* **71**, 1527-1541.
- Ochs F.A. and Lange R.A. (1999). The density of hydrous magmatic liquids. *Science.* **283**.
- Pandya N., Muenow D.W. and Sharma S.K. (1992). The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**, 1875-1883.
- Pichavant M., Di Carlo I., Le Gac Y., Rotolo S.G. and Scaillet B. (2009). Experimental constraints on the deep magma feeding system at Stromboli Volcano, Italy. *J. Petrol.* **50**, 601-624.
- Raffaëly-Veslin L., Champagnon B. and Lesage F. (2008). Thermal history and manufacturing processes of Roman panes studied by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1120-1124.
- Scaillet B. and Pichavant M. (2004). Crystallization conditions of Vesuvius phonolites. *Geophys. Res. Abs.* **6**, 03764.
- Scholze H. (1959). Der Einbau des Wassers in Gläsern. *Glastechnische Berichte.* **32**, 81-88, 142-145, 278-281.
- Scholze H. (1960). Zur Frage der Unterscheidung zwischen H<sub>2</sub>O-Molekeln und OH-Gruppen in Gläsern und Mineralen. *Naturwissenschaften.* **47**, 226-227.
- Scholze H. (1966). Gases and water in glass. *Glass Ind.* **47**, 546-551, 622-628.
- Severs M.J., Azbej T., Thomas J.B., Mandeville C.W. and Bodnar R.J. (2007). Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **237**, 358-371.
- Silver L. and Stolper E. (1989). Water in Albitic Glasses. *J. Petrol.* **30**, 667-709.
- Stolen R.H. and Walrafen G.E. (1976). Water and its relation to broken bond defects in fused silica. *J. Chem. Phys.* **64**, 2623-2631.
- Stolper E.M. (1982). Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **81**, 1-17.
- Stolper E. (1989). Temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses. *Am. Min.* **74**, 1247-1257.



- Suh C.E., Luhr J.F. and Njome M.S. (2008). Olivine-hosted glass inclusions from Scoriae erupted in 1954-2000 at Mount Cameroon volcano, West Africa. *J. Volc. Geoth. Res.* **169**, 1-33.
- Thomas R. (2000). Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *Am. Min.* **85**, 868-872.
- Thomas R., Métrich N., Scaillet B., Kamenetsky V. and Davidson P. (2008a). Determination of water in Fe-rich basalt glasses with confocal micro-Raman spectroscopy. *Z. geol. Wiss.* **36**, 31-37.
- Thomas S.M., Thomas R., Davidson P., Reichart P., Koch-Müller M. and Dollinger G. (2008b). Application of Raman spectroscopy to quantify trace water concentration in glasses and garnets. *Am. Min.* **93**, 1550-1557.
- Waters D.N. (1994). Raman spectroscopy of powders: effects of light absorption and scattering. *Spectrochim. Acta.* **50A**, 1833-1840.
- Williams J.P., Su Y.S., Strzegowski W.R., Butler B.L., Hoover H.L. and Altemose V.O. (1976). Direct determination of water in glass. *Ceram. Bull.* **55**, 524-527.
- Wu Z., Zhang C. and Stair P.C. (2006). Influence of absorption on quantitative analysis in Raman spectroscopy. *Catalysis Today.* **113**, 40-47.
- Xue X. and Kanzaki M. (2004). Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts : Constraints from  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 5027-5057.
- Xue X. (2009). Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$ - $^1\text{H}$  double resonance NMR. *Am. Min.* **94**, 395-398.
- Yamashita S., Kitamura T. and Kusakabe M. (1997). Infrared spectroscopy of hydrous glasses of arc magma compositions. *Geochim. J.* **31**, 169-174.
- Zajacz Z., Halter W., Malfait W.J., Bachmann O., Bodnar R.J., Hirschmann M.M., Mandeville C.W., Morizet Y., Muntener O., Ulmer P. and Webster J.D. (2005). A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 631-642.
- Zhang Y., Belcher R., Ihinger P.D., Wang L., Xu Z. and Newman S. (1997). New calibration of infrared measurement of dissolved water in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 3089-3100.
- Zotov N. and Keppler H. (1998). The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *Am. Min.* **83**, 823-834.

# **Chapitre 5**

**Teneur et comportement de l'eau dans  
les liquides primaires tracés par les  
inclusions vitreuses : le système de La  
Sommata (Vulcano, Arc Eolien)**

Ce chapitre a été rédigé sous la forme d'un article. C'est pourquoi, certaines parties sont à nouveau présentées.

## **5.1. Introduction**

L'eau a une influence majeure sur les propriétés rhéologiques des magmas car elle modifie les pourcentages et proportions relatives des cristaux (Gaetani et al., 1993 ; Sisson et Grove, 1993 ; Métrich et Rutherford, 1998). Cette influence est particulièrement importante dans le cas des liquides basaltiques riches en eau, essentiellement présents en contexte de subduction (jusqu'à 5 %pds ; Sisson et Layne, 1993 ; Roggensack et al., 1997 ; Newman et al., 2000 ; Grove et al., 2002 ; Cervantes et Wallace, 2003a ; Wallace, 2005 ; Métrich et Wallace, 2008). En effet, durant la remontée du magma, la solubilité de l'eau va diminuer, entraînant son exsolution dans la phase gazeuse et une diminution de sa teneur dans le liquide. Ce phénomène de dégazage va alors faciliter la cristallisation du liquide augmentant ainsi sa densité. De ce fait, les magmas initialement riches en eau ont une forte tendance à rester stocké en profondeur (Pichavant et al., 2002). En contexte de subduction, il sera donc difficile d'avoir directement accès aux compositions (éléments majeurs et volatils) des liquides primaires au sein des produits émis.

Pour avoir accès à ce type d'information, l'inclusion vitreuse est un outil puissant, dans la mesure où elle représente le liquide magmatique présent en profondeur au moment de la cristallisation du minéral hôte (Roedder, 1984 ; Sobolev, 1996 ; Schiano, 2003). Se formant très tôt et tout au long du refroidissement d'un liquide, le minéral d'olivine a très souvent été utilisé pour ce type d'étude, piégeant ainsi des inclusions à la fois proches du magma source et pouvant tracer les différents stades d'évolution de ce magma (Kent, 2008).

Cependant, différents processus peuvent affecter leurs compositions. De récents travaux expérimentaux ont détaillé les enrichissements relatifs des éléments à l'interface olivine / liquide durant la cristallisation (e.g. Faure et Schiano, 2005 ; Baker, 2008). Cet enrichissement est lié à la compétition entre la vitesse de diffusion des éléments dans le liquide silicaté et la vitesse de cristallisation de l'olivine, entraînant des variations non négligeables de concentration d'éléments diffusant lentement. Ces études ont conclu que l'effet de cette couche limite pouvait affecter les inclusions jusqu'à des tailles de 200  $\mu\text{m}$  (Baker, 2008) et lors d'une cristallisation rapide ( $10^{-7}$  à  $10^{-6}$   $\text{cm.s}^{-1}$  ; olivines dendritiques et squelettiques) (Faure et Schiano, 2005). Les processus post-piégeage affectant l'inclusion ont

été également largement étudiés. En effet, l'inclusion peut être affectée par la cristallisation de minéraux fils et/ou la précipitation du minéral hôte sur les parois au cours de la remontée (e.g. Roedder, 1984 ; Sobolev, 1996 ; Schiano, 2003) faisant ainsi évoluer sa composition initiale.

D'une façon générale, les modifications post-piégeage de l'inclusion ont suscité de nombreuses études, en particulier sur la signification de leur teneur en eau dissoute. Des études expérimentales ont démontré que les inclusions pouvaient perdre leur eau par dissociation puis diffusion de  $H^+$  ou de  $H_2$  à travers l'olivine liée à une différence de  $f_{H_2}$  entre l'inclusion et le milieu extérieur (Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Danyushevsky et al., 2002). Suivant ce mécanisme, cette perte en eau est limitée à 1 %pds par la capacité du FeO de l'inclusion à s'oxyder (Danyushevsky et al., 2002) et pourra être tracée par la mesure du  $\delta D$  au sein de l'inclusion. En effet, H étant plus mobile que D, ce processus de perte en eau se traduira par une augmentation significative de  $\delta D$  (Hauri, 2002). Toutefois, Massare et al. (2002) ont démontré qu'une inclusion pouvait perdre plus de 1 %pds de sa concentration initiale et même se déshydrater complètement au cours d'expériences sous platine chauffante à 1 atm. Le processus invoqué serait, cette fois, la diffusion de  $OH^-$  (espèce dominante à haute température, Pichavant et al., 1992) à travers les dislocations et défauts de l'olivine. Cependant, une étude récente a démontré le processus inverse. Elle a mis en évidence l'enrichissement en eau d'inclusions initialement pauvres (~0,5 %pds) placées dans un liquide basaltique hydraté (~2,5 %pds) au cours d'expériences haute température à 2 kbar (Portnyagin et al., 2008). Dans ce cas, l'enrichissement en eau dans l'inclusion se fait par migration de  $H_2O_{mol}$  à travers les dislocations et imperfections de l'olivine. Ces processus, pouvant entraîner des modifications non négligeables au sein de l'inclusion (état d'oxydation, température de solidus ...) après son piégeage, rendent très critique l'étude de la signification de l'eau dans les magmas à travers ces objets et nécessitent une approche détaillée de la minéralogie et de la géochimie des produits.

Les inclusions vitreuses piégées dans les olivines des produits de La Sommata ont été sélectionnées pour cette étude car elles ont été identifiées comme représentatives d'un liquide primaire en contexte de zone de subduction (Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2001) et considérées comme riches en eau (Gioncada et al., 1998).

Les teneurs en eau de ces inclusions ont été déterminées par micro-spectroscopie Raman. Cette méthode est très puissante pour ce type d'étude car elle est non destructive, avec une grande résolution spatiale (spot de 1-2  $\mu m$ ) et ne nécessite le polissage que d'une seule face de l'inclusion. Ces caractéristiques se révèlent très utiles dans l'étude des inclusions de taille réduite ou pour l'établissement de profils de concentrations. Les longs

développements analytiques réalisés au cours de cette thèse nous ont permis de déterminer et quantifier les différents effets (composition, état d'oxydation, teneur en eau, absorbance et densité des verres) pouvant affecter la détermination de la concentration en eau dissoute (Di Muro et al., 2009 ; Mercier et al., 2009 ; Mercier et al., soumis). Ces études, couplées aux faible temps d'acquisition (90s) nous permettent à présent d'obtenir rapidement et précisément une très large base de données des teneurs en eau dissoutes dans les inclusions de La Sommata.

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la signification de l'eau dissoute dans les inclusions vitreuses de composition primaire piégées dans des olivines en contexte de subduction. Pour ce faire, nous avons effectué un nouvel échantillonnage et repris en détail l'étude des dépôts, de la minéralogie et de la géochimie des produits de l'éruption de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien). La représentativité des inclusions de ces produits est d'abord étudiée à travers la variation de leurs compositions en fonction de leurs tailles. L'eau a été analysée par micro-spectroscopie Raman (analyses ponctuelles + profils) dans les inclusions naturelles, chauffées et homogénéisées alors que les rapports isotopiques ( $\delta D$ ) ont été mesurés par microsonde ionique dans quelques inclusions naturelles. Enfin, ces données couplées aux analyses en éléments majeurs et volatils ( $CO_2$ , S, Cl) nous ont permis de contraindre les conditions pré-éruptives du système (pression, température et profondeur de piégeage) et de mieux comprendre l'évolution de ces produits.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'ANR MIME avec les collaborations de Roberto Clocchiatti, Dominique Massare et Etienne Deloule.

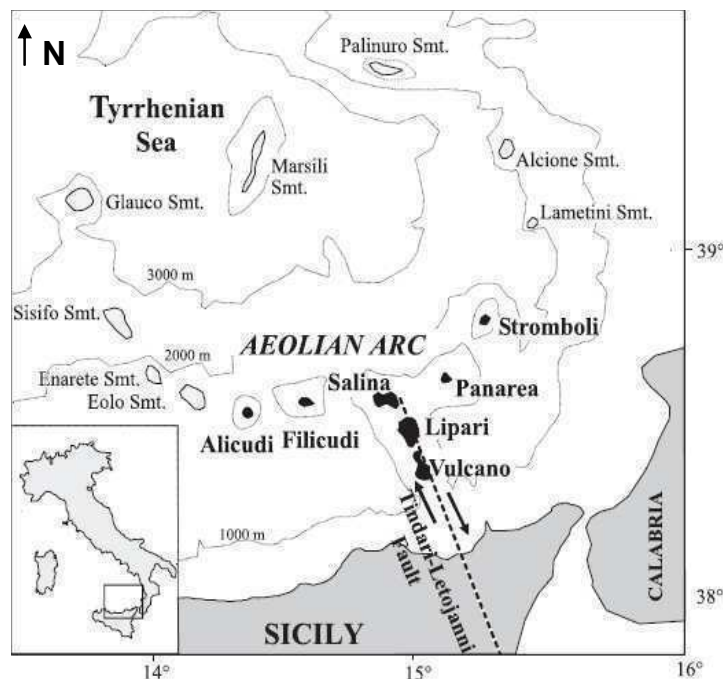
## **5.2. Contexte géologique et géochimique**

### **5.2.1. L'Arc Eolien**

L'Arc Eolien est situé au Nord de la Sicile et au Sud Est de la mer Tyrrhénienne, à la marge interne du massif cristallin Calabro-Péloritain, en Méditerranée occidentale (Fig. 5.1). Le volcanisme Eolien résulte de la subduction de la lithosphère ionienne sous la plaque tyrrhénienne (e.g. Gasparini et al., 1982, Anderson et Jackson, 1987 ; Gillot, 1987 ; De Astis et al., 2003).

Le développement de cet arc s'est fait selon des directions tectoniques régionales préexistantes. Ainsi, Salina, Lipari et Vulcano forment un vaste complexe volcanique central,

aligné le long d'un système de faille cisailante dextre Tindari-Letojanni, orienté NNO-SSE (Barberi et al., 1994) (Fig. 5.1).



**Figure 5.1.** Carte schématique des îles et des seamounts de l'Arc Éolien (Peccerillo et al., 2004).

La géochimie des magmas de l'arc éolien montre une grande variabilité, de séries tholéïtiques et calco-alcalines à des séries shoshonitiques et alcalines potassiques (De Astis et al., 1997, 2003). Depuis 50 ka, une transition progressive du volcanisme éolien depuis des termes calco-alcalins vers des termes shoshonitiques et alcalins potassiques a été observée dans le complexe central de l'arc ainsi que dans sa partie Est. En revanche, les volcans de la partie ouest (partie la plus ancienne) présentent des produits calco-alcalins (De Astis et al., 1997, 2003).

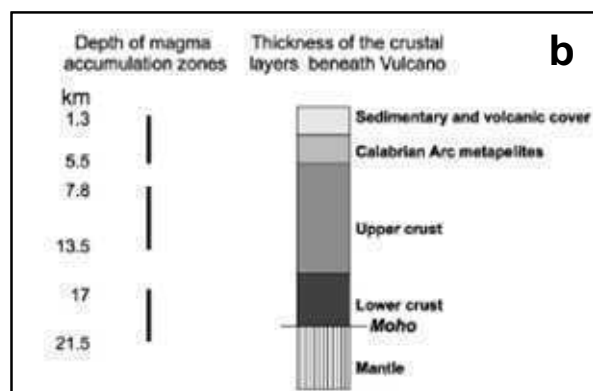
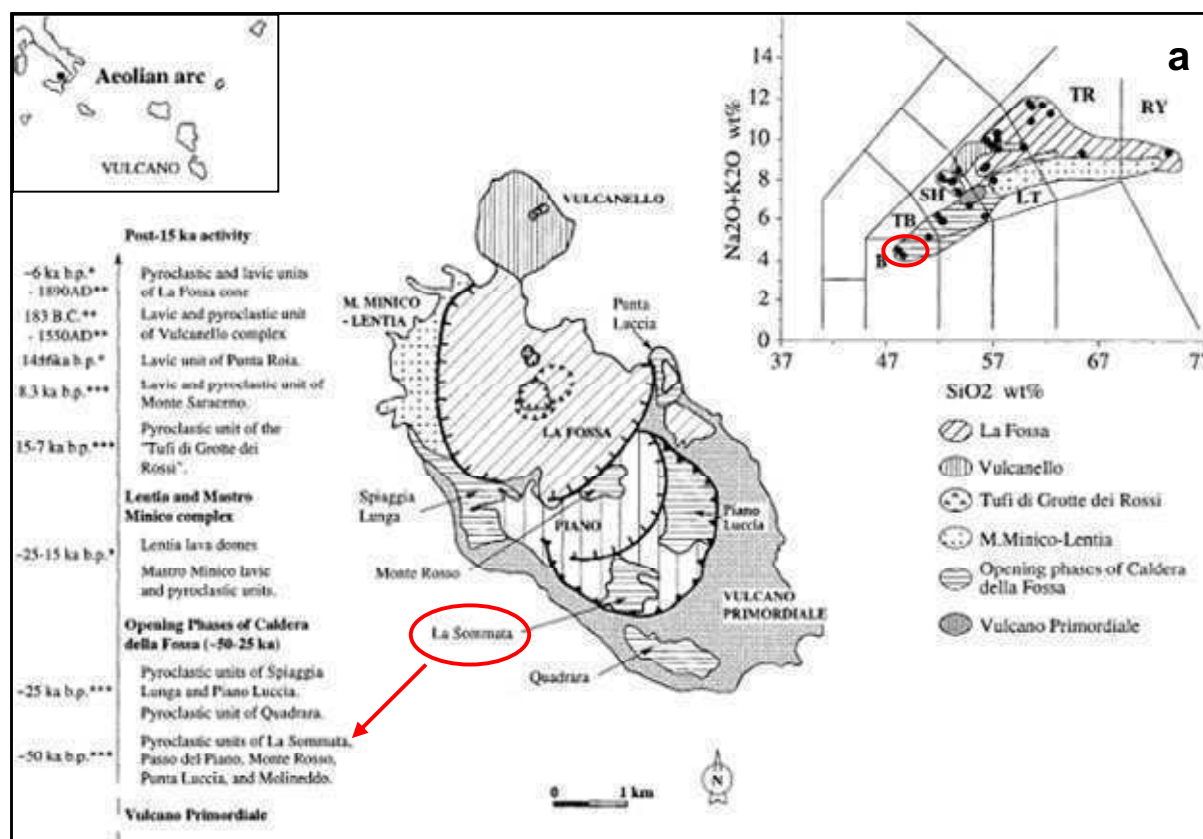
Les données géochronologiques montrent la migration de l'activité volcanique depuis Alicudi (1020 ka ; Gillot, 1987) puis Filicudi (219 ka ; De Rosa et al., 2003) à l'Ouest jusqu'à un complexe central Salina-Lipari-Vulcano au Sud et jusqu'à l'île de Stromboli à l'Est. Le volcanisme de ce complexe central a été interprété comme étant le fruit d'une activité de rift qui s'est propagée progressivement vers le sud depuis Salina jusqu'à Vulcano (Mazzuoli et al., 1995). Toutefois, l'incompatibilité des données géochronologiques proposées par De Rosa et al. (2003), avec ce modèle, entraîne les auteurs à attribuer ce volcanisme à une activité de

rift rapide, avec une remontée du manteau centrée sur Lipari et dont la répartition de l'activité (vers le Nord ou le Sud) serait contrôlée par la discontinuité Tindari-Letojanni.

### **5.2.2. Vulcano**

Vulcano est l'île la plus au Sud de l'arc éolien. Elle est considérée comme active avec une dernière activité datée à un peu plus d'un siècle (1888-1890 ; Frazzetta et al., 1984). Elle occupe une surface de 22 km<sup>2</sup> dont la base se trouve à 1000 m sous le niveau de la mer (Gabbianelli et al., 1991). Ces successions volcaniques reposent sur des unités métamorphiques correspondant à l'Arc Calabrien (Barberi et al., 1994 ).

Six unités principales ont alors été identifiées (Fig. 5.2a): Vulcano Primordial, la caldéra de Piano, le complexe Mastro Minico-Lentia, la caldéra de La Fossa, le cône de La Fossa et Vulcanello (Keller, 1980). Vulcano Primordial est la structure la plus ancienne de l'île (120 ka) et ses dépôts affleurent encore aujourd'hui dans la partie sud de l'île (Keller, 1980 ; De Astis et al., 1989, 1997). Ce stratovolcan a été affecté par un effondrement caldérique daté à 100 ka, formant la caldéra de Piano. La dépression générée a été partiellement remplie par une succession de coulées de laves et de dépôts pyroclastiques entre 100 et 78 ka (De Astis et al., 1989, 1997) générant ainsi la partie nommée Vulcano Piano. Il y a à peu près 50 ka, un système de failles normales a disséqué Vulcano Piano et sa partie nord formant ainsi la « Caldera de La Fossa ». De nombreuses éruptions se sont alors produites émettant en surface des magmas basaltiques à shoshonitiques de 50 à 25 ka auxquels appartiendraient les produits de La Sommata. Le complexe Mastro Minico-Lentia se développe entre 25 et 15 ka à l'intérieur de la caldéra de La Fossa par l'intermédiaire de coulées de laves et de dépôts pyroclastiques de composition rhyolitique, trachytique et latitique. Ce complexe est ensuite affecté par un nouvel effondrement caldérique qui finalise la forme actuelle de cette caldera (Frazzetta et al., 1984 ; De Astis et al., 1989). Enfin, le complexe shoshonitique à trachytique de Vulcanello s'est formé sur la bordure du bassin d'effondrement, dans la partie extrême Nord de l'île. L'activité de l'île de Vulcano se concentre, par la suite, dans sa moitié Nord, à l'intérieur de la caldéra de la Fossa pour former le cône de La Fossa. L'évolution spatio-temporelle (SSE vers NNO ; De Astis et al., 1997) du volcanisme de l'île de Vulcano a été accompagnée d'une importante évolution géochimique des produits émis.



**Figure 5.2.** a) Carte simplifiée de l'île de Vulcano représentant les principaux dépôts et centres éruptifs de l'île. Une chronologie des dépôts indiquant la succession des différentes unités ainsi que leur géochimie dans un diagramme TAS y sont également représentés. B basalte ; TB trachybasalte ; SH shoshonite ; LT latite ; TR trachyte ; RY rhyolite. (Keller, 1980 ; Gioncada et al., 1998). b) Epaisseurs des niveaux géologiques crustaux et intervalles de profondeur des zones d'accumulations magmatiques sous Vulcano (Peccerillo et al., 2006).

Des études pétrologiques, géochimiques et géophysiques ont été réalisées sur le cône de La Fossa (cône actif de l'île) et sur les produits de sa dernière éruption (1888-1890) afin de comprendre de façon plus précise la structure interne de l'édifice de Vulcano (Clocchiatti et al., 1994 ; Gioncada et al., 1998). Ces études, complétées par celle de Peccerillo et al. (2006), ont ainsi permis de démontrer que le volcanisme de Vulcano fonctionne par l'intermédiaire de trois réservoirs (Fig. 5.2b):



- Un réservoir profond (17 à 21 km sous l'édifice) où se concentrent des liquides basaltiques, très peu évolués venant de la fusion partielle d'un manteau métasomatisé.
- Un réservoir intermédiaire (8 à 14 km sous l'édifice) dans lequel les magmas évoluent par des processus de cristallisation fractionnée et d'assimilation crustale depuis des termes basaltiques jusqu'à des termes rhyolitiques.
- Un réservoir superficiel (1,3 à 5,5 km), à l'intérieur des discontinuités sédimentaires.

Dans le cas des produits de La Sommata, Gioncada et al. (1998) suggèrent un stockage pré-éruptif superficiel, à environ 3 km de profondeur, à l'intérieur des discontinuités sédimentaires.

### **5.3. Dépôts du cône de La Sommata**

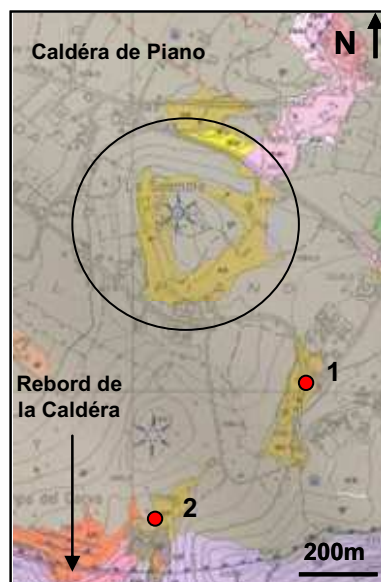
Une campagne d'échantillonnage des produits de La Sommata a été menée en Septembre 2008 afin d'identifier la nature, la morphologie et la succession complète de ce dépôt. La localisation des dépôts de La Sommata a été faite sur la base des renseignements fournis par la carte géologique de l'île de Vulcano (De Astis et al., 2006). Celle-ci reconnaît que La Sommata est une formation qui rassemble plusieurs éruptions.

La Sommata est un cône de scories situé dans la partie Sud de l'île à l'intérieur de la caldéra De Piano (Fig. 5.2a). L'étude de ce cône est rendue difficile par la végétation et les propriétés privées qui se sont installées sur les flancs. Nous avons ainsi reconnu et échantillonné les deux affleurements les plus importants, situés au sud du cône et identifiés comme appartenant aux produits de La Sommata : l'un à flanc de carrière (1 ; 38°22'70''N ; 14°59'00'' E) et l'autre au niveau d'un chenal de remobilisation (2 ; 38°22'50'' N ; 14°58'70'' E) (Fig. 5.3).

#### Site n°1, affleurement de la carrière (Fig. 5.3)

Le premier dépôt est celui identifié à flanc de carrière, situé à 500 m au Sud Est du cône de La Sommata. C'est un dépôt non altéré de couleur noire, d'environ 5 m de haut, constitué de scories et de bombes volcaniques de taille variable (10 cm à 50 cm), de fragments lithiques centimétriques (laves rouges) et de rares cristaux libres. On peut distinguer deux

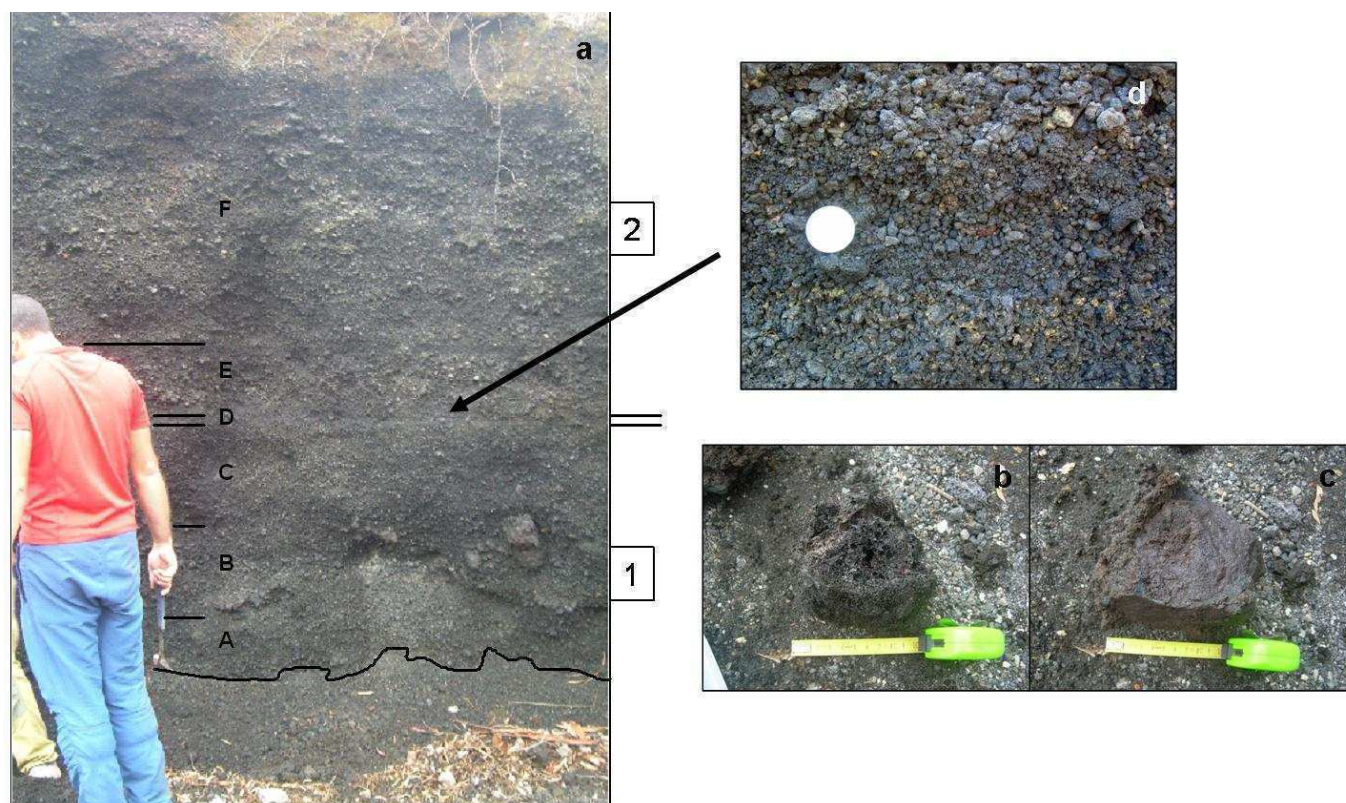
unités principales (1 et 2) séparées par un niveau (D) de quelques centimètres d'épaisseur (Fig. 5.4a).



**Figure 5.3.** Extrait de la carte géologique de l'île de Vulcano (De Astis et al., 2006) focalisé sur le cône de La Sommata (cercle noir) et des dépôts associés (jaune). Les localisations des affleurements échantillonnés de la carrière (1) et du chenal (2) y sont également reportées.

L'unité inférieure (1) de ce dépôt a une épaisseur d'environ 1,50 m au niveau de l'affleurement. Toutefois, son épaisseur réelle n'a pu être appréciée car la base n'a pas été observée. Cette unité peut être divisée en trois niveaux (A, B, C) de part leur granulométrie. Le niveau A est composé de scories fines (quelques centimètres), très vésiculées, peu denses, anguleuses et révélant une texture avec des bulles très allongées de type tube-pumice. Le niveau B est constitué de scories plus grossières et révèle un grand nombre de bombes volcaniques de 10 à 20cm de morphologie variable. On observe des bombes arrondies, très vésiculées, très peu denses, ayant une surface vitrifiée (Fig. 5.4b) et des bombes arrondies, peu vésiculées, très denses avec la présence de phénocristaux (Fig. 5.4c). Enfin, au sommet de ce niveau inférieur on retrouve un niveau C de scories fines semblable au niveau A. Les fragments lithiques rouges sont relativement rares dans l'ensemble de l'unité 1.

L'unité inférieure (1) est séparée de l'unité supérieure (2) par un niveau intermédiaire (D) de 5cm d'épaisseur (Fig. 5.4d). Ce niveau est composé de petites scories (inférieures au centimètre) arrondies, denses et peu vésiculées. Ce niveau est également riche en lithiques de petite taille et également arrondis. Ce niveau pourrait marquer le redémarrage de l'activité éruptive après la mise en place de l'unité 1.



**Figure 5.4.** a) Affleurement de scorie de La Sommata de la carrière. 1 et 2 sont respectivement les unités inférieures et supérieures de l'affleurement ; A, B, C, D, E, F correspondent aux différents niveaux composant ces unités et individualisés par des variations de granulométrie observées. Des bombes b) vésiculées, vitrifiées et arrondies et c) des bombes arrondies et denses ont été observées au sein du niveau B. d) Zoom du niveau de scorie D séparant les niveaux inférieur et supérieur.

L'unité supérieure (2), épaisse d'environ 3m, a été granulométriquement divisée en deux niveaux (E et F). Le premier (E), d'une épaisseur de 50cm, est constituée de scories arrondies, plus denses et moins vésiculées que celles de l'unité inférieure, avec des tailles variant de 1 à 5cm. Ce niveau est également riche en lithiques et en bombes massives. Enfin, dans le second (F), d'une épaisseur d'environ 2m, nous retrouvons les scories observées dans le niveau E accompagnées d'une proportion importante de lithiques répartis de façon aléatoire. On observe également une grande quantité de bombes volcaniques en lentilles extrêmement allongées et très déformées. Ce niveau possède une granulométrie assez hétérogène et sans granoclassement. Les observations macroscopiques des scories échantillonnées par Gioncada et al. (1998) nous permettent de les identifier comme appartenant à ce niveau F.

D'une façon générale, nous pouvons dire que ce dépôt, proximal, s'est formé au cours de deux phases explosives successives de type strombolien, séparés par un épisode court pouvant représenter l'expulsion d'un bouchon dégazé formé dans le conduit après la fin de la première activité. Cette activité aurait connu des variations d'explosivité permettant la mise en place de niveaux à granulométrie variable. Le second niveau, quant à lui, a sans doute été marqué par un épisode un peu plus explosif (niveau E) suivi d'une activité soutenue et continue permettant le dépôt du niveau F. Ce dernier niveau marque aussi une modification majeure de la structure profonde du cône, comme suggéré par la grande quantité de lithiques observés.

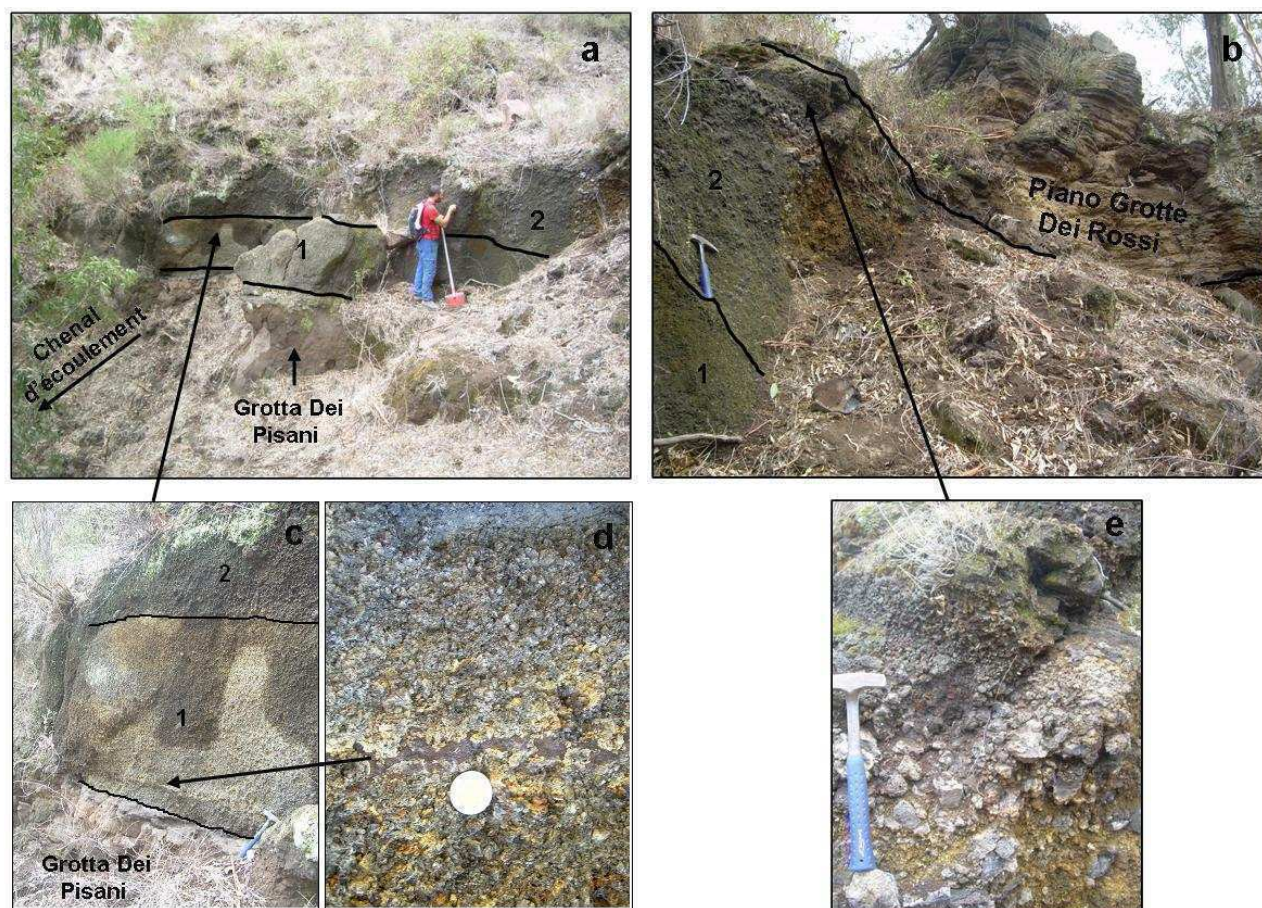
#### Site n°2, affleurement du chenal (Fig. 5.3)

Le second dépôt, d'une épaisseur de 4m, est situé à environ 700m au Sud du cône de La Sommata au milieu d'un chenal d'écoulement. Il est nettement moins homogène et beaucoup plus altéré que le précédent (Fig. 5.5a,b). Ce dépôt a été identifié entre un dépôt brun de cendres, peu consolidé, riche en clastes d'origines variées (~5mm) pouvant appartenir à la formation Grotta Dei Pisani datée à environ 40 ka (De Astis et al., 2006) et un niveau plus clair de cendres stratifiées, peu consolidées, riche en lithique et en clastes anguleuses d'origines variées, identifié comme appartenant à la formation Piano Grotte Dei Rossi datée entre 20 et 13 ka (De Astis et al., 2006).

Ce dépôt présente deux unités principales. La première (1), est une unité claire avec une granulométrie de scories fines (millimétriques à centimétriques), d'une épaisseur de 1,40m et qui ne présente pas de variation de granulométrie particulière (Fig. 5.5c). Les scories sont très peu denses, vésiculées et extrêmement altérées avec une faible proportion de lithiques. A environ 20cm au-dessus de la base de cette unité, un fin niveau de cendres rouges centimétrique est intercalé (Fig. 5.5d).

La seconde unité (2), d'une épaisseur d'environ 2m, est de couleur légèrement plus sombre et révèle des granulométries nettement plus importantes et variées (Fig. 5.5a,b). Elle est composée de scories arrondies, peu vésiculées et denses avec une proportion très importante de lithiques, de bombes vésiculées et de blocs de 10cm. Sur les 20 derniers centimètres de ce niveau supérieur, on observe un granoclassement normal avec des scories centimétriques arrondies et assez denses (Fig. 5.5e).





**Figure 5.5.** Parties gauche (a) et droite (b) de l’affleurement de scorie de La Sommata du chenal d’écoulement. Ce dépôt de La Sommata peut être divisé en deux niveaux 1 et 2 sur des bases granulométriques et de nature de scorie. c) Niveau inférieur du dépôt avec d) un niveau de cendre intercalé. e) Granoclassement normal du sommet du niveau 2 de l’affleurement.

Tout ceci indiquerait que ce second dépôt se serait également formé au cours de deux événements explosifs. La première unité serait révélatrice d’une activité explosive soutenue avec un régime constant. En revanche, le niveau supérieur serait, quant à lui, révélateur d’une activité strombolienne de plus faible intensité comme l’indique la diminution de la vésicularité et la plus grande taille des fragments (degré moindre de fragmentation).

Nous pouvons également ajouter que les cendres grises marquées sur la carte géologique (De Astis et al., 2006) comme présentes au sommet du cône de La Sommata n’ont pas été retrouvées. On peut suggérer que la carte ne représente qu’une projection de la possibilité d’y trouver ces cendres. Donc l’absence de ce niveau au sommet du cône et au-dessus de l’affleurement 1 ne nous permet pas d’estimer un âge pour ces dépôts.

## **5.4. Méthodes analytiques**

### **5.4.1. Les roches totales**

Les niveaux A, B, C, D, E, F du premier dépôt et les niveaux 1 et 2 du second ont été échantillonnés. Les scories de chacun de ces niveaux ont été sélectionnées dans la fraction >4mm et triées sous loupe binoculaire afin de les séparer des lithiques. Leur granulométrie a ensuite été réduite par un premier broyage grossier au broyeur à mâchoires et par un second, plus fin, dans des bols d'agate placés sur une centrifugeuse. Les analyses de roches totales ont été effectuées sur chacune des poudres obtenues, par ICP-AES au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand (Tab. 5.1a) et par ICP-OES et ICP-MS du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy (Tab. 5.1b) pour les déterminations respectives des teneurs en éléments majeurs et traces. Les incertitudes analytiques sont de l'ordre de 1% pour  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2% pour  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , 5% pour le  $\text{MnO}$  et 10% pour  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pour les analyses d'éléments traces, ces incertitudes relatives sont de l'ordre 5 % pour des teneurs supérieures à 50 ppm, de 5 à 10 % pour des teneurs comprises entre 10 et 50 ppm, de 5 à 15 % pour des teneurs comprises entre 1 et 10 ppm et de 10 à 15 % pour des teneurs inférieures à 1 ppm. Les incertitudes spécifiques à chaque élément sont reportées dans les tableaux 5.1a et 5.1b.

**Tableau 5.1a. Analyses en éléments majeurs des roches totales, niveaux par niveaux, sur les deux principaux affleurements répertoriés. Analyses réalisées au Laboratoire Magmas & Volcans de Clermont Ferrand**

Echantillons	Affleurement 1- Carrière						Affleurement 2- Chenal		incertitude relative
	A	B	C	D	E	F	1	2	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,43	47,96	47,55	47,91	47,67	48,09	51,05	50,48	1%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,40	12,86	12,74	12,75	12,67	12,81	16,41	16,04	1%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*</b>	10,86	11,08	10,96	11,09	11,11	11,07	9,14	9,38	2%
<b>MgO</b>	8,24	8,62	8,44	8,63	8,65	8,61	3,63	4,73	2%
<b>CaO</b>	12,41	12,68	12,37	12,97	12,95	13,02	7,76	8,78	2%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,27	2,29	2,51	2,21	2,47	2,15	2,75	2,93	2%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,21	2,22	2,28	2,20	2,15	2,23	2,52	2,42	2%
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,74	0,75	0,74	0,75	0,75	0,75	0,73	0,72	10%
<b>MnO</b>	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,16	0,18	5%
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,28	0,37	0,36	10%
<b>perte au feu</b>	2,95	0,32	1,27	0,26	0,25	0,32	3,09	2,98	
<b>Total</b>	99,48	99,71	100,05	99,56	99,60	99,95	99,60	100,01	
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,00	0,99	0,97	1,02	1,02	1,02	0,47	0,55	

*La teneur des éléments majeurs est exprimée en %pds.*

*Les échantillons de A à F représentent les 6 niveaux identifiés de la base vers le sommet de l'affleurement de la carrière.*

*Les échantillons 1 et 2 représentent respectivement les niveaux inférieur et supérieur de l'affleurement du chenal.*

*\* Tout le Fer est exprimé en FeIII.*

**Tableau 5.1b. Analyses en éléments majeurs et traces des roches totales des niveaux A, D et F du premier dépôt. Analyses réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy**

Affleurement 1- Carrière					Affleurement 1- Carrière				
Echantillons	A	D	F	incertitude relative	Echantillons	A	D	F	incertitude relative
SiO <sub>2</sub>	46,80	47,84	48,00	1%	As	1,75	1,75	1,95	15%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,71	12,85	12,80	1%	Ba	544,40	573,90	568,90	5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	11,60	11,14	11,17	2%	Be	< L.D.	< L.D.	< L.D.	
MgO	8,57	8,52	8,47	2%	Bi	< L.D.	< L.D.	< L.D.	
CaO	12,39	12,70	12,65	2%	Cd	0,23	0,23	0,31	15%
Na <sub>2</sub> O	2,18	2,27	2,27	2%	Ce	53,34	55,90	55,82	10%
K <sub>2</sub> O	2,21	2,16	2,24	2%	Co	41,20	43,84	42,49	10%
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,73	0,73	10%	Cr	239,20	249,20	241,30	5%
MnO	0,19	0,20	0,20	5%	Cs	1,48	1,62	1,55	10%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	0,30	0,30	10%	Cu	120,70	116,00	128,50	5%
perte au feu	3,31	0,40	0,67		Dy	3,28	3,52	3,47	5%
Total	100,99	99,10	99,50		Er	1,63	1,69	1,70	5%
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97	0,99	0,99		Eu	1,56	1,62	1,62	5%
					Ga	15,76	16,66	16,23	5%
					Gd	4,47	4,73	4,69	5%
					Ge	1,68	1,83	1,80	5%
					Hf	2,09	2,16	2,15	10%
					Ho	0,60	0,63	0,64	5%
					In	< L.D.	< L.D.	< L.D.	
					La	26,89	28,52	28,33	5%
					Lu	0,24	0,25	0,25	5%
					Mo	1,38	1,43	1,44	10%
					Nb	5,37	5,71	5,54	5%
					Nd	26,58	27,83	28,03	5%
					Ni	56,70	51,10	49,57	5%
					Pb	20,35	13,06	8,52	5%
					Pr	6,50	6,70	6,68	5%
					Rb	52,42	62,54	57,19	5%
					Sb	0,34	0,21	< L.D.	10%
					Sm	5,68	5,96	5,94	5%
					Sn	1,23	1,31	1,20	10%
					Sr	1043	1108	1094	5%
					Ta	0,35	0,36	0,36	10%
					Tb	0,61	0,65	0,65	5%
					Th	6,00	6,18	6,25	10%
					Tm	0,23	0,24	0,24	5%
					U	1,87	1,92	1,94	8%
					V	294	316	305	5%
					W	0,49	0,50	0,48	15%
					Y	16,92	17,92	17,79	5%
					Yb	1,53	1,61	1,58	5%
					Zn	89,58	95,42	99,29	8%
					Zr	74,33	77,95	77,74	8%

*La teneur en éléments majeurs est exprimée en %pds.*

*La teneur en éléments traces est exprimée en ppm (µg/g).*

*Les échantillons A, D et F représentent 3 niveaux identifiés de l'affleurement de la carrière.*

*\* Tout le Fer est exprimé en FeIII.*

*< L.D. : valeur inférieure à la limite de détection.*



## **5.4.2. Les inclusions vitreuses et les olivines hôtes**

### **Les éléments majeurs, S, Cl et P**

Les analyses en éléments majeurs ont été réalisées sur les inclusions vitreuses et sur les olivines hôtes sur les microsondes électroniques CAMECA SX 100 et CAMECA SX 50 (Camparis, Jussieu). Les analyses en S, Cl et P ont été réalisées, quant à elle, sur les inclusions, exclusivement sur la microsonde électronique CAMECA SX 50.

Les éléments majeurs des inclusions vitreuses ont été mesurés avec un faisceau de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre, un courant de 10nA et des temps de comptage de 10s ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et 20s ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ). 3 à 5 analyses ont été effectuées sur chaque inclusion. Sur certaines, des traversées ont été réalisées avec des pas supérieurs à 5  $\mu\text{m}$  (6 à 8  $\mu\text{m}$ ) afin de réaliser des profils de concentration. La reproductibilité des mesures a été contrôlée sur les verres standards Alv981-R23, CFA 47 (compositions reportées dans le tableau 2.1 de la section 2.2.2).

Les analyses de S, Cl et P ont été réalisées avec des conditions spécifiques, à savoir un faisceau de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, un courant de 30nA et des temps de comptage de 100s pour chaque élément. 3 analyses ont été effectuées par inclusion. La reproductibilité des mesures a été contrôlée sur les verres standards (Alv981-R23, CFA 47 et VG2).

Les analyses brutes des inclusions en éléments majeurs, S, Cl et P sont reportées dans l'annexe 3. Les compositions reportées dans le tableau 5.2 correspondent aux compositions des inclusions vitreuses naturelles, corrigées de la croissance épitaxiale de l'olivine, dont la procédure sera expliquée ultérieurement. Les figures présentées par la suite (à l'exception des profils de concentration) font références aux compositions corrigées.

Les olivines ont été analysées en mode focalisé, avec un courant de 30 nA et des temps de comptage de 20 s pour les éléments majeurs et 100 s pour les éléments mineurs. Dans certaines olivines, des traversées en cinq points ont été réalisées alors que sur d'autres, des traversées plus précises ont été faites avec 5 points sur les 30 premiers  $\mu\text{m}$  depuis la périphérie de l'inclusion, 5 points à travers tout le cristal d'olivine et 5 points sur les 30 microns du bord extérieur du cristal. Les analyses des olivines naturelles sont reportées dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2. Analyses en éléments majeurs et volatils des inclusions vitreuses, corrigées de la cristallisation post piégeage et de leur minéral hôte.****(1) Population d'inclusions piégées dans les olivines magnésiennes (Fo > 89,5)**

Echantillons	F1 ol4	F1 ol5	F1 ol6	C ol2	E ol1	A ol2a	A ol2b	A ol6b	A ol9
<b>taille (µm)<sup>a</sup></b>	240	250	170	75	130	120	90	140	80
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,75	46,58	46,71	46,45	46,27	46,86	46,02	46,71	46,89
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,61	0,63	0,53	0,53	0,59	0,55	0,62	0,61	0,53
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,76	10,76	10,52	10,79	10,85	10,77	10,89	10,82	10,79
<b>FeO<sup>b</sup></b>	8,30	8,04	8,49	8,24	8,32	8,32	8,17	8,03	8,52
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	9,22	9,03	9,11	9,07	8,52	9,06	9,11	9,03	8,75
<b>CaO</b>	14,03	14,33	14,76	14,74	14,69	14,56	14,55	14,41	14,94
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,25	2,14	1,94	2,10	1,97	2,02	2,09	2,11	2,07
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,79	1,88	1,57	1,82	1,75	1,80	1,77	1,76	1,59
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,28
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4,57	4,12	4,07	4,08	4,30	4,41	4,43	4,68	n.d.
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	283	134	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,19
<b>Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,33
<b>Total</b>	98,29	97,52	97,70	97,84	97,26	98,35	97,67	98,17	94,87
<b>Olivines</b>									
<b># Mg Fo %Mol</b>	89,80	89,90	90,40	89,80	89,70	89,80	89,80	90,40	90,30
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41,03	40,11	41,07	40,50	40,82	40,86	40,86	41,30	41,32
<b>MgO</b>	48,51	48,39	49,36	48,29	48,48	49,08	49,08	49,48	48,97
<b>FeO</b>	9,99	9,83	9,33	9,74	9,87	9,90	9,90	9,34	9,35
<b>MnO</b>	0,20	0,18	0,19	0,19	0,19	0,21	0,21	0,18	0,22
<b>CaO</b>	0,38	0,43	0,40	0,40	0,36	0,40	0,40	0,41	0,38
<b>NiO</b>	0,11	0,09	0,14	0,11	0,10	0,10	0,10	0,12	0,12
<b>Total</b>	100,22	99,02	100,49	99,22	99,81	100,54	100,54	100,82	100,36
<b>X Fo<sup>c</sup></b>	0,00	0,00	2,50	0,00	1,60	0,30	0,00	1,20	3,30
<b>Compositions corrigées</b>									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,75	46,58	46,57	46,45	46,19	46,84	46,02	46,65	46,71
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,61	0,63	0,52	0,53	0,58	0,55	0,62	0,60	0,52
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,76	10,76	10,26	10,79	10,67	10,73	10,89	10,69	10,44
<b>FeO<sup>b</sup></b>	8,30	8,04	8,51	8,24	8,34	8,32	8,17	8,05	8,54
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	9,22	9,03	10,12	9,07	9,16	9,18	9,11	9,52	10,08
<b>CaO</b>	14,03	14,33	14,40	14,74	14,46	14,52	14,55	14,24	14,46
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,25	2,14	1,89	2,10	1,94	2,01	2,09	2,09	2,00
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,79	1,88	1,53	1,82	1,72	1,79	1,77	1,74	1,54
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,27
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4,57	4,12	3,97	4,08	4,23	4,40	4,43	4,62	n.d.
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	283	134	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,18
<b>Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,31
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,30	1,33	1,40	1,37	1,35	1,35	1,34	1,33	1,39
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,18
<b>S/Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,58
<b>H<sub>2</sub>O/Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tableau 5.2. (suite)

Echantillons	A ol11	B ol9a	B ol9b	B ol9c	F2 ol9a	D ol1	D ol5	D ol6	B ol8a
<b>taille (<math>\mu\text{m}</math>)<sup>a</sup></b>	95	135	90	75	170	130	90	150	85
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,43	47,04	47,21	46,90	45,38	46,31	46,46	46,70	47,21
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,65	0,62	0,59	0,59	0,65	0,60	0,54	0,62	0,60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,88	10,90	10,97	10,86	10,74	10,54	10,29	11,06	10,39
<b>FeO<sup>b</sup></b>	8,51	8,08	8,05	8,10	8,32	8,32	8,11	8,07	8,28
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	7,98	8,54	8,55	8,44	9,17	9,21	8,74	8,57	7,44
<b>CaO</b>	15,35	14,46	14,56	14,76	14,21	14,45	15,05	14,55	16,10
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,07	2,07	2,07	2,06	2,09	2,11	1,89	2,20	1,91
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,74	1,86	1,82	1,83	2,03	1,78	1,76	1,80	1,49
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	0,24
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4,25	4,95	4,94	4,52	4,32	4,41	4,13	4,31	4,48
<b>CO<sub>2</sub></b>	345	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	n.d.	0,20
<b>Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,39	n.d.	0,36
<b>Total Olivines</b>	97,88	98,51	98,75	98,06	96,91	97,73	97,89	97,86	98,72
<b># Mg Fo %Mol</b>	89,90	90,50	90,50	90,50	89,80	90,00	90,20	89,70	90,50
<b>SiO<sub>2</sub></b>	40,78	41,15	41,15	41,15	40,47	41,41	41,15	40,62	41,86
<b>MgO</b>	48,54	49,24	49,24	49,24	48,43	49,26	48,92	48,22	49,96
<b>FeO</b>	9,69	9,26	9,26	9,26	9,84	9,72	9,50	9,91	9,37
<b>MnO</b>	0,21	0,17	0,17	0,17	0,20	0,19	0,19	0,21	0,18
<b>CaO</b>	0,40	0,37	0,37	0,37	0,36	0,40	0,43	0,37	0,39
<b>NiO</b>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,08	0,12	0,10	0,09
<b>Total</b>	99,72	100,28	100,28	100,28	99,39	101,06	100,30	99,43	101,85
<b>X Fo<sup>c</sup></b>	4,30	2,90	2,80	3,20	0,00	0,45	1,60	0,40	6,50
<b>Compositions corrigées</b>									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,19	46,87	47,04	46,72	45,38	46,29	46,37	46,68	46,87
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,62	0,60	0,57	0,57	0,65	0,60	0,53	0,61	0,56
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,41	10,58	10,66	10,51	10,74	10,49	10,12	11,01	9,72
<b>FeO<sup>b</sup></b>	8,56	8,11	8,09	8,14	8,32	8,33	8,13	8,07	8,35
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	9,72	9,72	9,69	9,74	9,17	9,39	9,38	8,72	10,21
<b>CaO</b>	14,70	14,05	14,16	14,30	14,21	14,39	14,82	14,49	15,08
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,98	2,01	2,01	1,99	2,09	2,10	1,86	2,19	1,79
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,66	1,81	1,76	1,77	2,03	1,77	1,73	1,79	1,40
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	0,23
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4,07	4,81	4,80	4,38	4,32	4,40	4,06	4,29	4,19
<b>CO<sub>2</sub></b>	345	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,24	n.d.	0,19
<b>Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,38	n.d.	0,34
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,41	1,33	1,33	1,36	1,32	1,37	1,46	1,32	1,55
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	0,16
<b>S/Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,64	n.d.	0,55
<b>H<sub>2</sub>O/Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,67	n.d.	12,43

**Tableau 5.2. (suite)**

Echantillons	C ol7b	B ol8b	F2 ol9b	D ol4	F1 ol8	ol 7	ol 13	olliv 1	ol 1liv 1
<b>taille (µm)<sup>a</sup></b>	25	60	110	70	75	200	200	90	60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,13	47,42	45,60	46,63	45,84	46,41	46,53	46,79	46,64
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,65	0,57	0,66	0,53	0,62	0,63	0,62	0,70	0,62
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,19	10,61	10,81	10,70	10,70	10,37	10,73	10,94	10,87
<b>FeO<sup>b</sup></b>	9,02	8,38	8,36	8,55	8,72	8,44	8,51	8,22	8,82
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	5,56	6,42	8,18	7,08	7,90	9,04	8,93	7,64	8,72
<b>CaO</b>	17,05	16,62	14,97	16,46	15,56	15,33	14,61	14,64	14,59
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,25	2,01	2,08	2,01	2,11	2,07	2,08	2,26	2,18
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,53	1,40	1,98	1,47	1,68	1,35	1,57	1,91	1,57
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,30	0,27	n.d.	n.d.	0,27	0,24	0,27	0,31	0,30
<b>H<sub>2</sub>O</b>	n.d.	4,56	n.d.	4,18	4,53	4,40	4,71	n.d.	4,18
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	186	122	n.d.	292	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	0,20	0,22	n.d.	n.d.	0,24	0,22	0,24	0,23	0,20
<b>Cl</b>	0,35	0,39	n.d.	n.d.	0,41	0,38	0,39	0,39	0,32
<b>Total Olivines</b>	93,24	98,87	92,65	97,61	98,58	98,92	99,19	94,03	99,00
<b># Mg Fo %Mol</b>	90,40	90,20	89,80	90,00	89,80	90,30	90,10	90,20	89,80
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41,02	41,70	40,38	40,68	40,64	40,73	40,22	41,13	41,70
<b>MgO</b>	49,22	49,76	48,11	48,51	48,49	49,29	47,93	49,85	49,46
<b>FeO</b>	9,27	9,25	9,91	9,61	9,97	9,48	9,35	9,61	10,06
<b>MnO</b>	0,19	0,18	0,23	0,20	0,20	0,19	0,20	0,20	0,19
<b>CaO</b>	0,38	0,38	0,38	0,40	0,40	0,44	0,43	0,41	0,40
<b>NiO</b>	0,13	0,09	0,11	0,13	0,10	0,10	0,08	0,09	0,10
<b>Total</b>	100,21	101,36	99,11	99,53	99,80	100,23	98,22	101,29	101,90
<b>X Fo<sup>c</sup></b>	13,10	9,50	2,50	7,00	4,40	2,10	2,20	5,10	2,60
<b>Compositions corrigées</b>									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	44,59	46,87	45,47	46,22	45,61	46,29	46,39	46,50	46,51
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,56	0,51	0,64	0,50	0,60	0,62	0,61	0,66	0,60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,72	9,60	10,54	9,95	10,23	10,15	10,49	10,39	10,59
<b>FeO<sup>b</sup></b>	9,06	8,46	8,40	8,62	8,78	8,47	8,53	8,29	8,85
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	11,28	10,54	9,18	9,98	9,69	9,89	9,79	9,79	9,78
<b>CaO</b>	14,87	15,08	14,60	15,33	14,89	15,01	14,30	13,92	14,22
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,96	1,82	2,03	1,87	2,01	2,03	2,03	2,15	2,12
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,33	1,27	1,93	1,36	1,61	1,32	1,54	1,81	1,53
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,26	0,24	n.d.	n.d.	0,26	0,24	0,26	0,29	0,29
<b>H<sub>2</sub>O</b>	n.d.	4,13	n.d.	3,88	4,33	4,31	4,61	n.d.	4,07
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	186	122	n.d.	292	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	0,17	0,20	n.d.	n.d.	0,23	0,21	0,24	0,22	0,20
<b>Cl</b>	0,31	0,35	n.d.	n.d.	0,39	0,37	0,38	0,37	0,31
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,53	1,57	1,39	1,54	1,46	1,48	1,36	1,34	1,34
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O</b>	0,19	0,19	n.d.	n.d.	0,16	0,18	0,17	0,16	0,19
<b>S/Cl</b>	0,57	0,57	n.d.	n.d.	0,58	0,58	0,62	0,59	0,62
<b>H<sub>2</sub>O/Cl</b>	n.d.	11,70	n.d.	n.d.	11,10	11,65	12,05	n.d.	12,93

Tableau 5.2. (suite)

Echantillons	ol 11iv 2	ol 10	crist2-1	past 1-1	past 1-2	past 3	crist 3-1	crist 3-3
<b>taille (<math>\mu\text{m}</math>)<sup>a</sup></b>	40	265	128	235	114	200	185	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,76	47,40	47,74	46,79	45,36	46,91	46,97	47,05
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,63	0,52	0,55	0,57	0,55	0,65	0,63	0,64
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,09	10,55	10,99	11,13	11,04	10,71	11,16	11,12
<b>FeO<sup>b</sup></b>	8,87	8,32	8,29	8,36	8,79	8,49	8,70	8,73
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	7,99	8,93	8,31	8,71	8,86	8,84	8,84	8,72
<b>CaO</b>	14,78	14,76	14,79	14,42	14,81	14,45	14,14	14,19
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,17	1,91	1,86	2,09	2,10	1,96	2,03	2,00
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,95	1,57	1,57	1,72	1,71	1,56	1,83	1,80
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,35	0,28	0,29	0,27	0,27	0,27	0,31	0,27
<b>H<sub>2</sub>O</b>	n.d.	4,54	4,71	4,37	4,34	4,68	4,58	4,54
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	0,25	0,20	0,23	0,25	0,23	0,25	0,22	0,24
<b>Cl</b>	0,41	0,32	0,36	0,40	0,38	0,38	0,39	0,38
<b>Total</b>	94,25	99,31	99,68	99,07	98,44	99,14	99,81	99,68
<b>Olivines</b>								
<b># Mg Fo %Mol</b>	89,90	90,00	90,40	89,70	89,60	89,80	89,80	89,80
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41,69	40,03	41,51	41,01	41,04	40,41	41,02	41,02
<b>MgO</b>	49,76	48,14	50,27	49,15	48,20	48,04	49,39	49,39
<b>FeO</b>	10,03	9,54	9,34	10,09	10,06	9,80	9,97	9,97
<b>MnO</b>	0,19	0,20	0,17	0,21	0,19	0,19	0,20	0,20
<b>CaO</b>	0,40	0,42	0,43	0,46	0,39	0,39	0,43	0,43
<b>NiO</b>	0,10	0,08	0,10	0,09	0,10	0,12	0,09	0,09
<b>Total</b>	102,18	98,41	101,83	101,01	99,98	98,94	101,09	101,09
<b>X Fo<sup>c</sup></b>	5,00	1,20	4,40	1,00	1,50	1,20	2,10	2,50
<b>Compositions corrigées</b>								
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,55	47,31	47,46	46,73	45,29	46,83	46,85	46,90
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,60	0,52	0,53	0,56	0,54	0,64	0,62	0,63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,54	10,43	10,51	11,02	10,87	10,58	10,93	10,85
<b>FeO<sup>b</sup></b>	8,92	8,33	8,34	8,38	8,80	8,51	8,72	8,76
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	10,08	9,40	10,16	9,11	9,45	9,31	9,69	9,74
<b>CaO</b>	14,06	14,59	14,15	14,28	14,60	14,28	13,85	13,85
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,06	1,89	1,78	2,07	2,07	1,94	1,99	1,95
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,85	1,55	1,50	1,70	1,68	1,54	1,79	1,75
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,33	0,28	0,28	0,27	0,27	0,26	0,30	0,26
<b>H<sub>2</sub>O</b>	n.d.	4,49	4,50	4,33	4,28	4,62	4,48	4,43
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	0,24	0,20	0,22	0,25	0,23	0,24	0,22	0,23
<b>Cl</b>	0,39	0,31	0,34	0,39	0,37	0,37	0,38	0,37
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,33	1,40	1,35	1,30	1,34	1,35	1,27	1,28
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O</b>	0,18	0,18	0,19	0,16	0,16	0,17	0,17	0,15
<b>S/Cl</b>	0,61	0,63	0,64	0,63	0,62	0,65	0,58	0,62
<b>H<sub>2</sub>O/Cl</b>	n.d.	14,41	13,27	11,04	11,52	12,41	11,83	11,85

**Tableau 5.2. (suite)**

**(2) Population d'inclusions piégées dans les olivines évoluées (Fo < 89,5)**

Echantillons	F1 ol9a	F1 ol9c	A ol10a	A ol10b	A ol10c	ol2 iv 3	ol 5 iv 1	ol 5iv2	ol 8
<b>taille (µm)<sup>a</sup></b>	110	70	70	85	35	45	130	70	210
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,59	45,47	46,47	46,44	46,68	46,33	45,83	46,07	47,32
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,67	0,83	0,71	0,70	0,73	0,63	0,70	0,61	0,59
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,62	11,46	11,54	11,64	11,79	11,12	11,35	11,48	11,02
<b>FeO<sup>b</sup></b>	9,11	9,04	9,07	9,21	9,08	8,63	9,20	9,18	8,31
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	8,37	8,35	8,15	8,20	7,61	8,44	8,58	8,32	8,58
<b>CaO</b>	13,10	13,58	13,91	13,99	14,18	14,48	13,77	14,09	14,21
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,36	2,45	2,28	2,24	2,25	2,19	2,20	2,22	2,11
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,15	1,99	1,96	1,91	2,02	1,86	1,84	1,85	1,86
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,30	0,31	0,31	0,33	0,36	0,31
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,72	3,68	4,14	3,72	3,82	n.d.	4,64	4,38	4,56
<b>CO<sub>2</sub></b>	229	n.d.	214	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	0,22	0,25	0,21	0,23	0,18
<b>Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,36	0,38	0,37	0,37	0,37	0,33
<b>Total</b>	96,70	96,86	98,25	98,92	99,06	94,60	99,03	99,15	99,37
<b>Olivines</b>									
<b># Mg Fo %Mol</b>	88,20	88,20	88,10	88,10	88,20	89,60	88,80	88,90	89,20
<b>SiO<sub>2</sub></b>	40,10	40,10	40,61	39,81	40,40	41,04	40,75	40,78	40,76
<b>MgO</b>	46,81	46,81	47,52	47,18	47,34	48,28	48,55	47,86	48,60
<b>FeO</b>	11,21	11,21	11,39	11,51	11,34	9,98	9,81	10,70	10,48
<b>MnO</b>	0,22	0,22	0,22	0,25	0,23	0,20	0,20	0,23	0,20
<b>CaO</b>	0,37	0,37	0,40	0,40	0,39	0,41	0,40	0,42	0,43
<b>NiO</b>	0,09	0,09	0,06	0,10	0,09	0,10	0,10	0,09	0,09
<b>Total</b>	98,80	98,80	100,20	99,25	99,79	100,00	99,82	100,08	100,56
<b>X Fo<sup>c</sup></b>	0,20	0,10	0,75	0,55	2,40	2,50	4,40	2,35	0,00
<b>Compositions corrigées</b>									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,58	45,47	46,43	46,40	46,53	46,19	45,61	45,95	47,32
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,67	0,83	0,70	0,70	0,71	0,61	0,67	0,60	0,59
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,59	11,45	11,46	11,57	11,50	10,84	10,85	11,21	11,02
<b>FeO<sup>b</sup></b>	9,11	9,04	9,09	9,22	9,13	8,66	9,23	9,21	8,31
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	8,45	8,39	8,44	8,42	8,56	9,44	10,34	9,25	8,58
<b>CaO</b>	13,07	13,56	13,81	13,92	13,85	14,12	13,18	13,77	14,21
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,35	2,45	2,27	2,23	2,20	2,14	2,10	2,17	2,11
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,14	1,99	1,94	1,90	1,97	1,81	1,76	1,80	1,86
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,30	0,30	0,30	0,32	0,35	0,31
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,72	3,67	4,11	3,70	3,73	n.d.	4,44	4,28	4,56
<b>CO<sub>2</sub></b>	229	n.d.	214	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>S</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	0,21	0,24	0,20	0,23	0,18
<b>Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,35	0,37	0,36	0,35	0,36	0,33
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,13	1,18	1,21	1,20	1,20	1,30	1,21	1,23	1,29
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	0,15	0,17	0,18	0,19	0,17
<b>S/Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,57	0,57	0,66	0,58	0,63	0,54
<b>H<sub>2</sub>O/Cl</b>	n.d.	n.d.	n.d.	10,43	10,08	n.d.	12,64	11,93	14,03

**Tableau 5.2. (suite)**

Echantillons	ol14iv1	ol14iv2	ol 17	ol 18	ol 15	ol3iv 1	ol4iv 1	ol4iv 3	ol4iv 4	ol20iv 1
<b>taille (µm)<sup>a</sup></b>	175	150	140	260	200	225	200	65	20	100
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,94	45,96	46,61	46,17	45,99	45,20	45,59	45,51	44,01	46,17
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,64	0,62	0,62	0,66	0,65	0,91	0,70	0,86	1,20	0,65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,22	11,15	11,26	11,40	11,69	11,94	11,54	11,75	12,04	11,72
<b>FeO<sup>b</sup></b>	9,17	9,30	8,92	9,01	9,50	9,55	9,36	9,53	10,25	9,39
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	8,64	8,74	8,57	8,41	7,65	8,19	8,30	8,05	5,96	8,28
<b>CaO</b>	13,98	14,04	13,43	14,13	14,14	13,58	13,41	13,58	15,25	13,82
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,19	2,19	2,12	2,22	2,27	2,35	2,39	2,43	2,35	2,33
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,74	1,73	2,09	1,77	1,81	1,93	1,83	1,78	1,77	1,86
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,25	0,28	0,32	0,28	0,29	0,37	0,29	0,37	n.d.	0,28
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4,44	4,24	4,56	4,46	3,97	4,68	4,56	n.d.	n.d.	4,23
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	176	189	197	n.d.	n.d.	135
<b>S</b>	0,24	0,24	0,20	0,23	0,23	0,19	0,21	0,18	n.d.	0,22
<b>Cl</b>	0,39	0,38	0,37	0,39	0,40	0,36	0,40	0,36	n.d.	0,39
<b>Total Olivines</b>	98,84	98,88	99,08	99,13	98,60	99,28	98,62	94,41	92,84	99,36
<b># Mg Fo %Mol</b>	89,00	88,80	89,20	89,10	88,20	88,40	87,90	87,80	87,90	88,30
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41,04	41,20	41,38	40,97	40,66	41,13	40,85	40,61	40,85	40,32
<b>MgO</b>	48,50	47,96	49,10	48,08	47,83	48,98	48,55	48,16	48,55	47,10
<b>FeO</b>	10,68	10,83	10,55	10,53	11,43	11,45	10,73	10,83	10,73	11,57
<b>MnO</b>	0,21	0,19	0,23	0,23	0,24	0,22	0,23	0,22	0,23	0,25
<b>CaO</b>	0,42	0,39	0,41	0,43	0,43	0,44	0,40	0,43	0,40	0,44
<b>NiO</b>	0,08	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
<b>Total</b>	100,93	100,67	101,76	100,33	100,68	102,31	100,85	100,33	100,85	99,76
<b>X Fo<sup>c</sup></b>	1,80	1,20	1,90	2,20	3,45	2,55	3,20	4,00	11,55	0,65
<b>Compositions corrigées</b>										
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,85	45,90	46,51	46,05	45,81	45,10	45,44	45,31	43,64	46,13
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,63	0,61	0,61	0,64	0,63	0,89	0,68	0,83	1,06	0,64
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,02	11,01	11,05	11,15	11,28	11,64	11,17	11,28	10,65	11,65
<b>FeO<sup>b</sup></b>	9,20	9,32	8,95	9,05	9,56	9,60	9,41	9,58	10,31	9,41
<b>MnO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MgO</b>	9,36	9,21	9,34	9,28	9,04	9,23	9,59	9,65	10,88	8,53
<b>CaO</b>	13,74	13,87	13,18	13,83	13,67	13,25	13,00	13,06	13,54	13,73
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,15	2,17	2,08	2,17	2,19	2,29	2,32	2,33	2,08	2,32
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,71	1,71	2,05	1,74	1,75	1,88	1,77	1,71	1,57	1,85
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,25	0,28	0,32	0,28	0,28	0,36	0,28	0,36	n.d.	0,28
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4,36	4,19	4,47	4,36	3,83	4,56	4,42	n.d.	n.d.	4,20
<b>CO<sub>2</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	176	189	197	n.d.	n.d.	135
<b>S</b>	0,23	0,23	0,20	0,23	0,22	0,19	0,20	0,17	n.d.	0,22
<b>Cl</b>	0,38	0,38	0,36	0,38	0,38	0,35	0,39	0,35	n.d.	0,39
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,25	1,26	1,19	1,24	1,21	1,14	1,16	1,16	1,27	1,18
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O</b>	0,15	0,16	0,15	0,16	0,16	0,19	0,16	0,21	n.d.	0,15
<b>S/Cl</b>	0,61	0,62	0,55	0,61	0,57	0,54	0,53	0,49	n.d.	0,55
<b>H<sub>2</sub>O/Cl</b>	11,44	11,07	12,49	11,58	9,98	12,99	11,47	n.d.	n.d.	10,73

Tableau 5.2. (suite)

## (3) Population d'inclusions affectées par des problèmes de diffusion

Echantillons	ol5iv 3	ol6iv 1	ol6iv 2	ol6iv 4	past 2-4
taille ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>	20	55	45	35	107
SiO <sub>2</sub>	45,20	45,48	45,54	45,89	45,80
TiO <sub>2</sub>	0,79	0,77	0,69	0,73	0,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,91	10,62	10,51	10,71	10,89
FeO <sup>b</sup>	9,81	8,57	8,39	8,94	9,07
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	6,00	8,14	8,44	8,26	7,36
CaO	15,72	15,20	15,36	15,60	16,57
Na <sub>2</sub> O	2,22	2,02	1,90	1,96	1,88
K <sub>2</sub> O	1,67	1,62	1,57	1,53	1,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,46	0,42	0,44	0,56	0,43
H <sub>2</sub> O	n.d.	4,72	4,41	n.d.	4,40
CO <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	0,16	0,15	0,15	0,22
Cl	n.d.	0,26	0,32	0,27	0,46
Total Olivines	93,77	97,99	97,73	94,61	99,54
# Mg Fo %Mol	88,80	90,40	90,40	90,10	90,10
SiO <sub>2</sub>	40,75	41,44	41,44	41,44	40,44
MgO	48,55	49,20	49,20	49,20	48,09
FeO	9,81	9,31	9,31	9,31	9,41
MnO	0,20	0,21	0,21	0,21	0,18
CaO	0,40	0,42	0,42	0,42	0,42
NiO	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10
Total	99,81	100,68	100,68	100,68	98,64
X Fo <sup>c</sup>	12,60	5,40	4,00	6,20	8,20
Compositions corrigées					
SiO <sub>2</sub>	44,64	45,26	45,37	45,62	45,36
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,73	0,66	0,68	0,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,41	10,05	10,09	10,04	9,99
FeO <sup>b</sup>	9,81	8,61	8,43	8,96	9,10
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	11,36	10,36	10,07	10,80	10,70
CaO	13,79	14,40	14,76	14,66	15,24
Na <sub>2</sub> O	1,94	1,91	1,82	1,84	1,72
K <sub>2</sub> O	1,46	1,53	1,51	1,44	1,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,39	0,42	0,53	0,39
H <sub>2</sub> O	n.d.	4,47	4,24	n.d.	4,04
CO <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	0,15	0,14	0,14	0,20
Cl	n.d.	0,25	0,31	0,25	0,42
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,33	1,43	1,46	1,46	1,53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K <sub>2</sub> O	0,28	0,26	0,28	0,37	0,28
S/Cl	n.d.	0,62	0,46	0,54	0,47
H <sub>2</sub> O/Cl	n.d.	17,96	13,80	n.d.	9,59

Les teneurs en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O, S et Cl sont exprimées en %pds.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> sont exprimées en ppm ( $\mu\text{g/g}$ ).

<sup>a</sup> Dimension du grand axe de l'inclusion dans le plan d'analyse

<sup>b</sup> Tout le Fer est exprimé en FeII

<sup>c</sup> XFo = proportion d'olivine ajoutée à l'inclusion afin de corriger sa composition



## **H<sub>2</sub>O**

Nous avons mis à profit les développements de la micro-spectroscopie Raman (Mercier et al., 2009 ; Mercier et al., soumis) pour la détermination des teneurs en eau dissoutes dans les inclusions vitreuses. Les analyses ont été réalisées sur le spectroscope Raman InVia du Laboratoire Pierre Süe (CEA-Saclay, France) par un faisceau de 2 µm de diamètre, issu d'un laser vert (532 nm) et focalisé à travers un objectif x100 pendant 3x30 s. La détermination des concentrations en eau a été réalisée par calibration externe (Mercier et al., 2009 ; soumis) définie par :

$$I_{H_2OT} = A \times C_{H_2O} \quad (5.1)$$

où  $I_{H_2OT}$  est l'intensité maximum de la bande de l'eau totale (OH+H<sub>2</sub>O ; 3550 cm<sup>-1</sup>),  $C_{H_2O}$  est la concentration en eau dissoute en %pds. Récemment, nous avons démontré que l'intensité de cette bande pouvait également dépendre de la composition du verre analysé (Mercier et al., soumis). Ainsi, afin de s'affranchir de l'effet de matrice pouvant faire varier la valeur de A, nous avons utilisé des verres standards, spécifiquement hydratés à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO, Orléans, France) et issus des produits de La Sommata. Ces verres standards couvrent une large gamme de teneurs en eau (de 0,79 à 4,95 %pds) (Mercier et al., 2009). 3 points ont été réalisés sur chaque verre standard et chaque inclusion vitreuse. Afin de s'assurer de la représentativité de nos mesures et de la stabilité du signal focalisé sur l'échantillon, celui-ci a été contrôlé 3 fois à chaque séance. L'incertitude analytique de la détermination de la teneur en eau, directement dépendante des caractéristiques du verre (absorbant ou diffusant), de l'homogénéité des verres standards et du rapport signal/bruit, a été calculée pour les inclusions de La Sommata à environ 7% (Mercier et al., soumis). Les analyses effectuées sur les inclusions naturelles sont reportées dans le tableau 5.2.

## **Carbone**

La teneur en carbone dissous sous forme d'ions carbonates dans les inclusions vitreuses a été déterminée par microsonde nucléaire au Laboratoire Pierre Süe (CEA, Saclay) (Tab. 5.2), selon les conditions reportées dans le chapitre 2.2.2.

## **δD**

Les mesures ont été réalisées au CRPG à Nancy, sur la sonde IMS 1270 avec la collaboration d'Etienne Deloule. La détermination des valeurs de  $\delta D$  est basée sur la mesure des rapports isotopiques de l'hydrogène D ( $^2H$  isotope lourd) et H ( $^1H$  isotope léger). La mesure des compositions isotopiques des échantillons est exprimée par rapport à un standard sous la forme :

$$\left( \frac{D/H_{\text{échantillon}} - D/H_{\text{standard}}}{D/H_{\text{standard}}} \right) \times 1000 \quad (5.2)$$

$\delta D$  est exprimé en ‰ et V-SMOW (Standard Mean Ocean Water) est le standard utilisé pour l'élément de l'hydrogène dont le rapport D/H=155,95 x 10<sup>-6</sup>. Le shift instrumental a été calibré sur une série de verres standards basaltiques de l'Etna (Et III-1 et Et III-2 ; Spilliaert, 2006), synthétisés par Bruno Scaillet à l'ISTO, dont les compositions et les valeurs de  $\delta D$  sont reportées dans le tableau 5.3. Les compositions des inclusions soumises à ces analyses ont été reportées dans le tableau 5.4. Toutefois, les valeurs de  $\delta D$  n'y sont pas présentées car elles font l'objet d'un article en cours de préparation.

**Tableau 5.3. Composition des standards basaltiques EtIII**

	<b>EtIII-1</b>	<b>EtIII-2</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	47,44	47,33
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,68	1,63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,87	15,98
<b>FeO*</b>	10,06	9,52
<b>MnO</b>	0,17	0,18
<b>MgO</b>	6,05	6,01
<b>CaO</b>	10,10	10,15
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,17	3,20
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,84	1,84
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,80	2,40
<b>Total</b>	98,18	98,24
<b><math>\delta D</math></b>	-181	-162

*Les teneurs en éléments majeurs et eau sont exprimées en %pds.*

*Les valeurs de  $\delta D$  sont exprimées en ‰.*

*\* Tout le Fer est exprimé en FeII.*

*n.d.: non déterminé*

**Tableau 5.4. Analyses des éléments majeurs et volatils des inclusions vitreuses et de leur olivine hôte sélectionnées pour les mesures de D/H**

Echantillons	A ol2a	D ol6	F1 ol4	F1 ol5	F1 ol6	A ol3	A ol4	A ol5	D ol1	F ol10
SiO <sub>2</sub>	46,86	46,70	46,75	46,58	46,71	46,52	45,65	45,54	46,89	46,04
TiO <sub>2</sub>	0,55	0,62	0,61	0,63	0,53	0,65	0,57	0,53	0,62	0,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,77	11,06	10,76	10,76	10,52	10,98	10,58	10,42	10,79	10,65
FeO <sup>b</sup>	8,32	8,07	8,30	8,04	8,49	8,62	8,59	8,44	8,12	8,17
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	0,15	0,20	0,19	0,10
MgO	9,06	8,57	9,22	9,03	9,11	7,64	8,90	8,69	7,21	8,93
CaO	14,56	14,55	14,03	14,33	14,76	15,12	14,76	14,98	15,30	14,35
Na <sub>2</sub> O	2,02	2,20	2,25	2,14	1,94	2,06	2,12	1,85	2,04	2,08
K <sub>2</sub> O	1,80	1,80	1,79	1,88	1,57	1,75	1,61	1,54	1,63	1,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,31	0,27	0,25	0,27	0,27
H <sub>2</sub> O	4,41	4,31	4,57	4,12	4,07	4,34	4,69	4,46	4,41	4,62
CO <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	0,24	0,23	0,20	0,21
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,34	0,40	0,37	0,34	0,36
Total	98,35	97,86	98,29	97,52	97,70	98,64	98,53	97,51	98,01	98,07
Olivines										
# Mg Fo %Mol	89,80	89,70	89,80	89,90	90,40	90,20	90,70	90,30	90,10	90,00
SiO <sub>2</sub>	40,86	40,62	41,03	40,11	41,07	41,00	40,76	40,78	40,93	40,71
MgO	49,08	48,22	48,51	48,39	49,36	49,23	50,29	49,55	48,77	48,88
FeO	9,90	9,91	9,99	9,83	9,33	9,56	9,14	9,44	9,57	9,69
MnO	0,21	0,21	0,20	0,18	0,19	0,19	0,15	0,26	0,20	0,12
CaO	0,40	0,37	0,38	0,43	0,40	0,37	0,35	0,42	0,41	0,39
Total	100,44	99,33	100,12	98,93	100,35	100,35	100,69	100,45	99,88	99,79
X Fo <sup>c</sup>	0,30	0,40	0,00	0,00	2,50	6,20	4,40	3,30	5,60	0,65
Compositions corrigées										
SiO <sub>2</sub>	46,84	46,68	46,75	46,58	46,57	46,18	45,44	45,38	46,55	46,00
TiO <sub>2</sub>	0,55	0,61	0,61	0,63	0,52	0,61	0,55	0,51	0,59	0,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,73	11,01	10,76	10,76	10,26	10,30	10,12	10,08	10,19	10,58
FeO <sup>b</sup>	8,32	8,07	8,30	8,04	8,51	8,68	8,61	8,47	8,20	8,18
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	0,14	0,20	0,18	0,10
MgO	9,18	8,72	9,22	9,03	10,12	10,22	10,72	10,04	9,54	9,19
CaO	14,52	14,49	14,03	14,33	14,40	14,20	14,13	14,50	14,46	14,26
Na <sub>2</sub> O	2,01	2,19	2,25	2,14	1,89	1,93	2,03	1,79	1,93	2,06
K <sub>2</sub> O	1,79	1,79	1,79	1,88	1,53	1,64	1,54	1,49	1,54	1,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	0,26	0,24	0,26	0,27
H <sub>2</sub> O	4,40	4,29	4,57	4,12	3,97	4,07	4,49	4,31	4,17	4,59
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,19	0,23	0,22	0,19	0,21
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	0,38	0,36	0,32	0,36

Les teneurs en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O, S et Cl sont exprimées en %pds.

\* Tout le Fer est exprimé en FeO

n.d. : non déterminé

## **5.5. Méthodes expérimentales**

### **5.5.1. Expériences de chauffe sous platine**

Les expériences de micro-thermométrie ont été menées sous une platine chauffante de type Vernadsky au LPS afin 1) de déterminer la température d'homogénéisation ( $T^{\circ}_{\text{hom}}$ ) des inclusions correspondant à la température minimum de piégeage du magma au moment de la formation de l'inclusion dans son cristal hôte (Roedder, 1984), 2) d'amener l'inclusion aux conditions d'équilibre physico-chimique au moment de son piégeage par la fusion de l'auréole d'olivine développée après le piégeage de l'inclusion (Schiano, 2003) et 3) d'avoir accès aux concentrations en  $\text{CO}_2$  initiales. La  $T^{\circ}_{\text{hom}}$  est contrôlée par la disparition de la bulle de retrait. Les conditions d'expériences ont été choisies de façon à minimiser la perte en eau durant la montée en température. Comme décrit dans le chapitre 2.1.2, les expériences ont été réalisées en présence d'un flux d'He purifié. Leur durée n'a pas excédé 20 min au total afin de limiter toute perte en eau possible au cours de l'expérience. La température a été calibrée par la fusion de Ag et Au, placé sur l'échantillon lui-même. Au total, 3 expériences ont été réalisées. Les compositions des inclusions et de leurs olivines hôtes ayant subi ces expériences, ainsi que la  $T^{\circ}_{\text{hom}}$  obtenue pour chaque inclusion sont reportées dans le tableau 5.5.

**Tableau 5.5. Analyses des inclusions homogénéisées et de leur minéral hôte.**

Inclusions	HOMOG-1	HOMOG-2	HOMOG-3	
$T^{\circ}_{\text{hom}} (^{\circ}\text{C})^a$	1181	1197	1192	
Taille ( $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	271	185	178	
SiO <sub>2</sub>	47,20	46,43	47,62	
TiO <sub>2</sub>	0,62	0,60	0,46	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,79	11,23	10,58	
FeO <sup>c</sup>	8,14	8,80	8,33	
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	Les teneurs des éléments sont exprimées en %pds
MgO	10,94	9,72	10,91	
CaO	12,79	11,86	12,09	<sup>a</sup> Température d'homogénéisation
Na <sub>2</sub> O	1,85	2,14	1,67	<sup>b</sup> Dimension du grand axe des inclusions dans le plan de l'analyse
K <sub>2</sub> O	2,06	1,89	1,99	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	
H <sub>2</sub> O	4,41	4,61	4,54	<sup>c</sup> Tout le Fer est exprimé en FeO
CO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	511	n.d.	n.d.	<sup>d</sup> La teneur en CO <sub>2</sub> est exprimée en ppm ( $\mu\text{g/g}$ )
Total	98,06	96,47	97,36	n.d. : non déterminé
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	1,06	1,14	
Olivines				
# Mg Fo mol %	90,3	88,6	90,2	
SiO <sub>2</sub>	41,56	39,93	40,38	
MgO	50,13	48,62	49,33	
FeO	9,59	11,16	9,51	
MnO	0,20	0,21	0,19	
CaO	0,43	0,36	0,40	

### 5.5.2. Expériences haute température à 1 atmosphère

Trois expériences, menées à 1 atmosphère par Dominique Massare et Roberto Clocchiatti dans un four Pyrox, vertical, permettant une trempe rapide des échantillons ont été ici étudiées. Les cristaux d'olivine contenant des inclusions ont été placés, avec la poudre de scorie de La Sommata, dans des creusets d'alumine. Lors de ces trois expériences, la montée en température s'est faite de façon progressive ( $3,73^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ ) pendant 5h45 jusqu'à une température de  $1250^{\circ}\text{C}$  et  $1275^{\circ}\text{C}$ . Au cour de deux expériences, le système a alors été maintenu à température constante durant 2h. Une troisième expérience a été menée en maintenant une température de  $1250^{\circ}\text{C}$  durant 10 h. Les échantillons ont enfin été trempés par chute du creuset dans un réservoir d'eau. Durant ces expériences, la montée en température a été contrôlée par deux thermocouples Pt/Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> alors que la  $f_{\text{O}_2}$  a été contrôlée par la force électromotrice (f.e.m.) entre deux électrodes Pt/Pt et calibrée avec un gaz Ar + 1% H<sub>2</sub>. La f.e.m. a été ainsi mesurée est conservée à une valeur de -900mV, équivalent à une  $f_{\text{O}_2}$  de  $10^{-12}$  atm. Les analyses des ces inclusions ont été reportées dans le tableau 5.6.

**Tableau 5.6. Analyses en éléments majeurs des inclusions chauffées à 1 atmosphère et de leurs olivines hôtes**

Inclusions	IV 3 p26	IV2 p26	IV 4 p27	IV2 p64	IV 3 p64	IV 4 p65	IV 6 p65	IV 8 p66	IV 9 p66
Température <sup>a</sup>	1250 °C	1250 °C	1250 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C
Temps <sup>b</sup>	2h	2h	2h	2h	2h	2h	2h	2h	2h
Taille µm	220	150	250	140	120	60	120	180	90
SiO <sub>2</sub>	46,43	45,45	49,98	45,56	45,77	44,25	45,09	45,42	44,75
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,46	0,31	0,59	0,46	0,65	0,58	0,44	0,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,97	10,73	12,22	9,77	9,00	9,96	10,29	9,37	9,76
FeO <sup>c</sup>	9,20	10,03	8,80	10,19	9,68	10,61	10,62	10,17	10,17
MnO	0,25	0,20	0,21	0,24	0,18	0,26	0,24	0,23	0,24
MgO	11,15	10,22	8,86	13,48	13,15	12,22	11,96	13,56	12,67
CaO	14,04	14,98	14,36	13,26	13,39	14,75	13,24	13,22	13,58
Na <sub>2</sub> O	1,67	1,84	2,00	1,98	1,79	2,28	2,05	1,89	1,99
K <sub>2</sub> O	1,62	1,65	2,57	1,61	1,42	1,55	1,76	1,66	1,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,22	0,33	0,06	0,06	0,04	0,04	0,09	0,02
H <sub>2</sub> O	4,28	3,18	0,00	3,57	4,40	2,02	3,09	2,98	2,86
Total	98,35	98,46	99,64	99,74	98,61	98,26	98,45	98,56	97,80
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,41	1,40	1,17	1,36	1,49	1,48	1,29	1,41	1,39
olivines									
# Mg Fo	90,6	90,5	89,8	90,2	90,6	90,4	89,8	90,3	90,3
%Mol	40,41	41,76	40,82	40,61	41,75	41,01	41,78	40,90	41,31
SiO <sub>2</sub>	49,41	49,75	48,33	48,53	49,54	48,68	49,16	48,21	49,05
MgO	9,08	9,36	9,77	9,37	9,13	9,17	9,90	9,18	9,38
FeO	0,17	0,21	0,22	0,19	0,20	0,19	0,23	0,20	0,19
MnO	0,43	0,41	0,43	0,39	0,39	0,39	0,43	0,43	0,41
CaO	0,10	0,11	0,09	0,09	0,12	0,11	0,10	0,10	0,10
NiO	99,60	101,59	99,65	99,18	101,12	99,55	101,60	99,01	100,45
Total									

**Tableau 5.6. (suite)**

<b>Inclusions</b>	<b>IV 13 p66</b>	<b>IV 15 p69</b>	<b>IV 17 p67</b>	<b>IV 10 p77</b>	<b>IV 11 p77</b>	<b>IV 2 p42</b>	<b>IV 18 p113</b>	<b>IV 18 p50</b>	<b>IV 19p50</b>
<b>Température<sup>a</sup></b>	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1275 °C	1250	1250
<b>Temps<sup>b</sup></b>	2h	2h	2h	2h	2h	2h	2h	10	10
<b>Taille µm</b>	150	180	150	130	150	70	80	80	170
<b>SiO<sub>2</sub></b>	44,64	45,66	44,01	44,57	45,89	48,93	43,62	44,35	48,41
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,72	0,78	0,57	0,57	0,46	0,48	0,87	0,82	0,74
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,30	10,40	10,63	12,44	9,12	12,78	13,76	12,91	12,13
<b>FeO<sup>c</sup></b>	11,38	9,69	10,90	11,45	9,17	10,93	11,24	10,21	8,77
<b>MnO</b>	0,19	0,24	0,22	0,26	0,24	0,19	0,19	0,17	0,15
<b>MgO</b>	9,79	11,65	11,13	9,39	14,32	9,24	8,68	9,69	9,31
<b>CaO</b>	15,44	13,77	14,55	16,20	13,49	13,24	15,02	17,31	15,34
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,16	1,67	2,23	2,13	1,37	2,06	2,94	2,21	2,75
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,66	2,19	1,88	1,98	1,61	2,11	2,27	2,27	2,43
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,12	0,12	0,07	0,12	0,06	0,38	0,41	0,62	0,56
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,74	n.d.	1,55	n.d.	2,98	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Total</b>	97,87	96,17	97,49	99,11	98,21	100,35	99,01	101,10	101,09
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,50	1,32	1,37	1,30	1,48	1,04	1,09	1,34	1,26
<b>olivines</b>									
<b># Mg Fo</b>	89,6	90,7	90,4	89,6	90,8	88,5	88,0	90,0	90,0
<b>%Mol</b>									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	40,63	41,20	41,24	40,79	41,93	40,72	41,19	42,26	42,26
<b>MgO</b>	48,12	49,22	49,22	47,91	50,20	48,66	45,74	48,10	48,10
<b>FeO</b>	9,97	9,23	9,36	9,93	9,08	11,29	11,82	9,48	9,48
<b>MnO</b>	0,22	0,20	0,19	0,22	0,18	0,22	0,23	0,11	0,11
<b>CaO</b>	0,40	0,40	0,41	0,45	0,43	0,40	1,28	0,48	0,48
<b>NiO</b>	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09		
<b>Total</b>	99,43	100,36	100,51	99,39	101,91	101,37	100,34	100,43	100,43

**Tableau 5.6. (suite)**

Inclusions	IV 20 p50	IV 21 p51	IV 22 p51	IV 23 p52	IV 27 p52	IV 28 p55	IV 29 p55	IV 30 p56
Température <sup>a</sup>	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
Temps <sup>b</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10
Taille µm	160	80	120	150	100	60	90	110
SiO <sub>2</sub>	45,54	43,40	48,21	44,50	44,91	44,59	45,47	44,91
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,88	0,78	0,47	0,63	0,54	0,49	0,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,77	12,81	11,43	12,35	12,82	12,10	11,71	13,28
FeO <sup>c</sup>	10,45	10,81	9,20	10,52	10,28	10,41	10,32	9,02
MnO	0,22	0,23	0,20	0,15	0,21	0,18	0,22	0,20
MgO	10,13	9,69	9,71	11,32	9,68	9,86	10,12	9,76
CaO	15,98	16,81	14,39	15,04	16,92	16,85	17,06	16,93
Na <sub>2</sub> O	2,27	2,36	3,62	2,18	2,15	2,26	2,33	2,30
K <sub>2</sub> O	2,13	2,28	2,18	1,91	2,22	1,98	1,68	2,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,48	0,59	0,54	0,30	0,39	0,54	0,27	0,37
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	101,08	100,53	100,78	99,58	100,92	99,96	100,31	100,67
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	1,31	1,26	1,22	1,32	1,39	1,46	1,27
olivines								
# Mg Fo %Mol	88,9	89,6	89,6	90,4	90,5	89,8	89,9	89,5
SiO <sub>2</sub>	42,30	42,21	42,21	42,63	41,45	41,01	41,30	41,65
MgO	48,31	49,70	49,70	49,94	49,38	49,05	49,15	48,92
FeO	10,80	10,25	10,25	9,48	9,28	9,92	9,87	10,21
MnO	0,20	0,14	0,14	0,03	0,12	0,05	0,20	0,26
CaO	0,75	0,36	0,36	0,48	0,39	0,32	0,34	0,38
NiO								
Total	102,35	102,65	102,65	102,55	100,62	100,35	100,87	101,42

Les teneurs en éléments sont exprimées en %pds.

<sup>a</sup> Palier de température auquel a été maintenu le système après une montée en température de plus de 5 heures.

<sup>b</sup> Temps durant lequel le système a été maintenu au palier maximum de température.

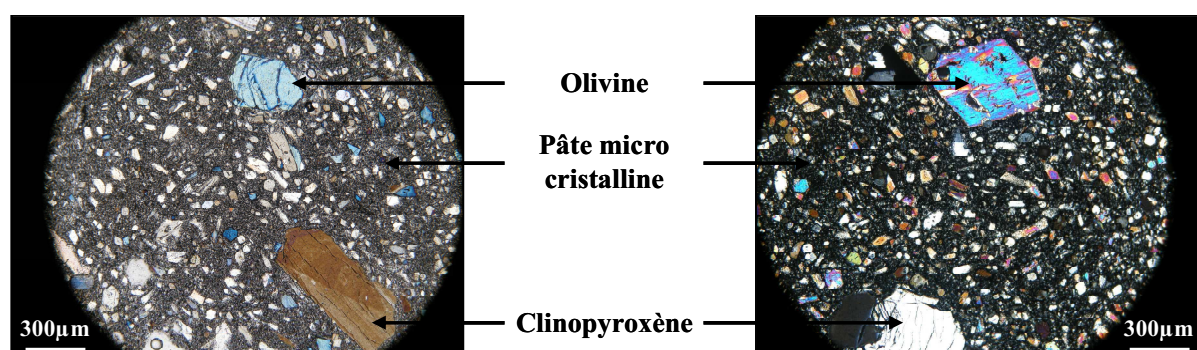
<sup>c</sup> Tout le Fer est exprimé en FeO.

n.d. : non déterminé



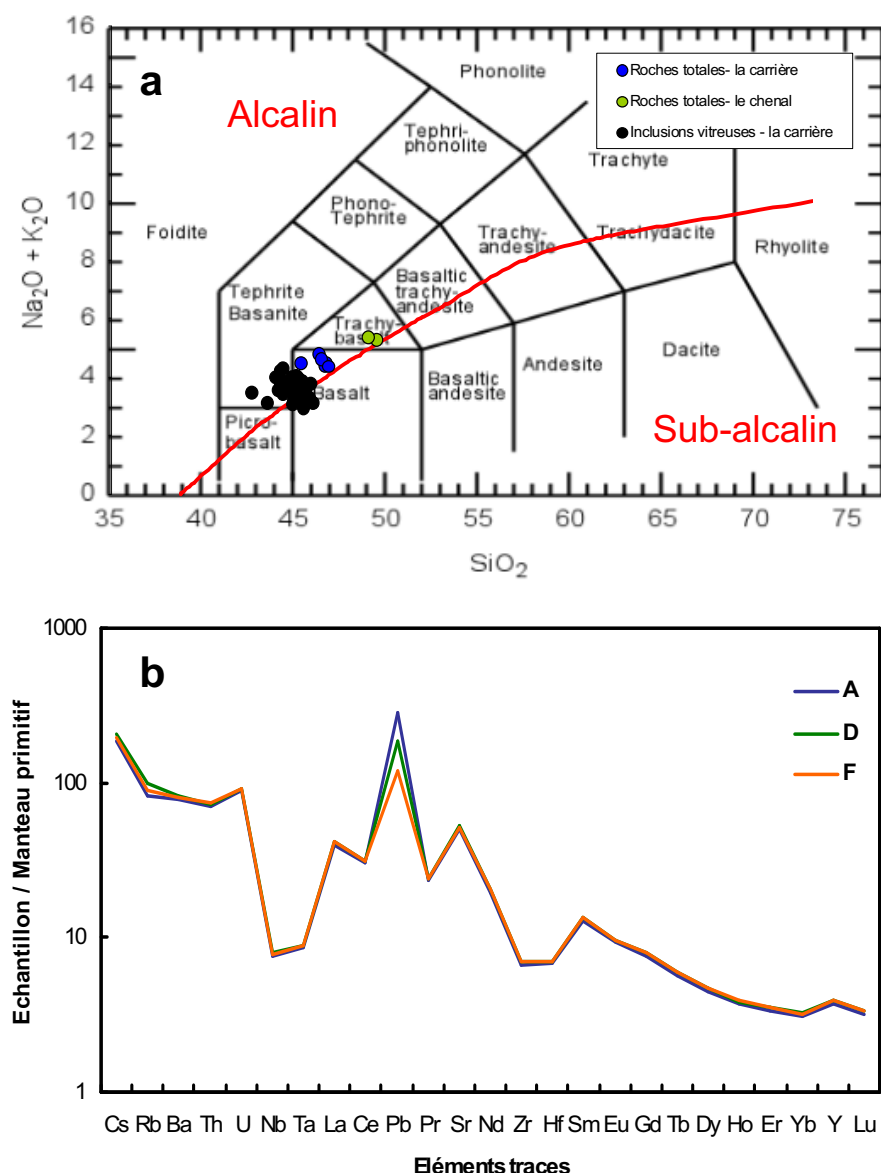
## 5.6. Minéralogie et géochimie des dépôts

Les lames minces réalisées sur des blocs de laves de La Sommata de l'affleurement de la carrière (site 1) révèlent une faible proportion de phénocristaux d'olivine automorphes ou fracturés et de clinopyroxène dans une mésostase microcristalline. La mésostase est essentiellement composée de cristaux d'olivine et de clinopyroxène accompagnés d'une faible proportion de plagioclase (Fig. 5.6).



**Figure 5.6.** Photographies de lames minces de morceaux de lave de La Sommata réalisées sous microscope optique

Les analyses des roches totales (Tab. 5.1a) réalisées sur chacun des niveaux (de A à F) du dépôt de la carrière (site 1) révèlent des compositions de basalte alcalin (Fig. 5.7a), avec des teneurs moyennes (en %pds) de  $47,6 \pm 0,8$  en  $\text{SiO}_2$ ,  $12,7 \pm 0,2$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $8,5 \pm 0,2$  en  $\text{MgO}$ ,  $2,2 \pm 0,1$  en  $\text{K}_2\text{O}$  avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,0. Les analyses d'éléments traces réalisées sur les niveaux A, D et F (Tab. 5.1b) révèlent des spectres parfaitement superposables, témoignant ainsi de l'homogénéité du dépôt, en accord avec les compositions en éléments majeurs (Fig. 5.7b). Outre l'anomalie positive en Pb, ces analyses révèlent des spectres enrichis en LILE (Large-Ion Lithophile Elements : Cs, Rb, Ba) et en LREE (Light Rare-Earth Elements) avec des anomalies négatives en HFSE (High Field Strength Elements : Nb, Ta, Zr, Hf). Ces données sont typiques d'un basalte d'arc issu de la fusion d'une source mantellique métasomatisée, suite à l'apport de fluides issus du slab plongeant (Schiano et al., 2001, 2004). Ainsi, bien que ce dépôt se soit, semble-t-il, construit au cours de deux événements explosifs successifs, il apparaît que, sur la base des éléments majeurs et traces, il soit homogène sur toute la hauteur de sa succession.



**Figure 5.7.** a) Représentation des analyse de roches totales des deux affleurements échantillonnés et des inclusions vitreuses de la carrière dans un diagramme (TAS). La courbe rouge représente la séparation entre le domaine alcalin et le domaine sub-alcalin. b) Teneurs en éléments traces des roches totales des niveaux A, D, F de l'affleurement de la carrière normalisées aux teneurs du manteau primitif (Sun et Mc Donough, 1989).

Les données acquises sur l'affleurement du chenal (site 2) révèlent des produits plus évolués de type trachy-basalte (Fig.5.7a). En effet, on observe un enrichissement significatif en  $\text{SiO}_2$  (50,8 %pds),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16,2 %pds),  $\text{K}_2\text{O}$  (2,5 %pds) et un appauvrissement significatif en  $\text{MgO}$  (4,2 %pds), accompagné d'une importante diminution du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,51

en moyenne, Tab. 5.1a). De plus, nous pouvons noter que cet affleurement, contrairement au précédent, est marqué par une évolution de la géochimie des produits de la base vers le sommet avec une augmentation du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,47 à 0,55. Toutefois, les dépôts de cet affleurement étant extrêmement altérés et surtout géochimiquement plus évolués que ceux de l'affleurement précédent, l'analyse des inclusions vitreuses piégées dans les olivines a été focalisée sur l'affleurement de la carrière (site 1) afin de pouvoir avoir accès aux informations les plus représentatives possibles du liquide primaire.

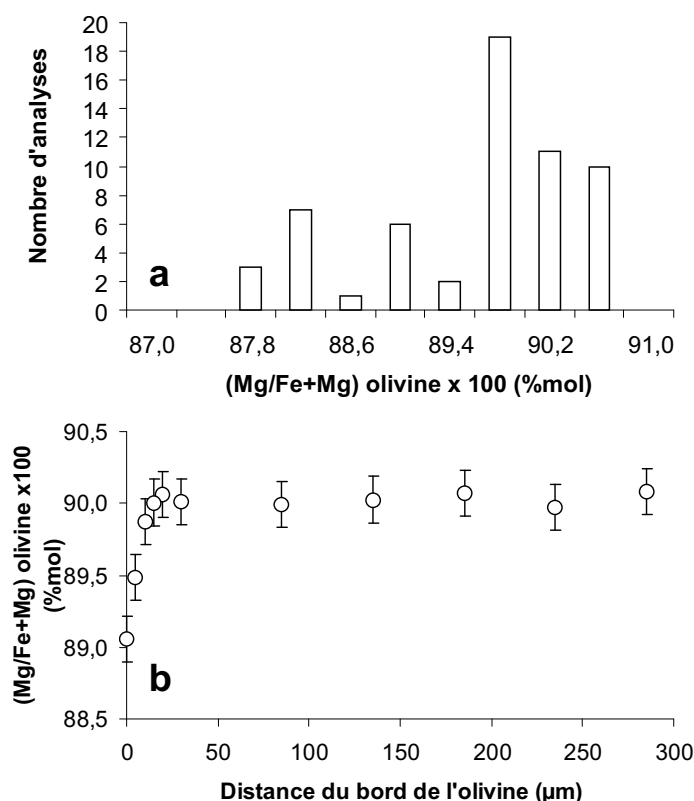
Les analyses de roches totales montrent que les dépôts répertoriés comme appartenant à La Sommata semblent beaucoup plus variés géochimiquement que précédemment indiqué (De Astis et al., 2006). De plus, il serait possible que le dépôt de La Sommata daté à 50 ka (De Astis et al., 1989) corresponde au dépôt du chenal (site 2) que nous avons échantillonné. Le dépôt de la carrière, géochimiquement plus primaire est également beaucoup moins altéré pourrait être, en conséquence beaucoup plus jeune. Toutefois, ce dépôt ne possède pas de niveau supérieur nous permettant d'estimer l'âge de sa mise en place.

## **5.7. Etude des inclusions vitreuses**

### **5.7.1. Composition des olivines hôtes**

Les olivines ont été sélectionnées à la loupe binoculaire dans la fraction 1-2 mm dans laquelle les cristaux sont automorphes. La fraction 0,5-1 mm, bien que plus riche en minéraux, ne contient que des cristaux d'olivine fracturés.

Les cristaux d'olivines couvrent une gamme de composition variant de  $\text{Fo}_{90,6}$  à  $\text{Fo}_{88}$  (Fig. 5.8a). Sur 60 analyses (olivines naturelles), la majorité (43 cristaux, 70%) ont des compositions comprises entre  $\text{Fo}_{89,5}$  et  $\text{Fo}_{90,6}$ . Les 30 % restant couvrent une gamme de composition plus évoluée variant de  $\text{Fo}_{88}$  à  $\text{Fo}_{89,5}$ . Les compositions des olivines sont homogènes avec une bordure de croissance tardive de 15  $\mu\text{m}$  appauvrie en MgO (Fig. 5.8b). Cet appauvrissement en MgO entraîne des compositions de bordures variant de  $\text{Fo}_{89,2}$  à  $\text{Fo}_{85,1}$  pour la population majoritaire d'olivine ( $\text{Fo}_{90,6}$  à  $\text{Fo}_{89,5}$ ) et variant de  $\text{Fo}_{88,4}$  à  $\text{Fo}_{85,6}$  pour la population minoritaire ( $\text{Fo}_{89,5}$  à  $\text{Fo}_{88}$ ).



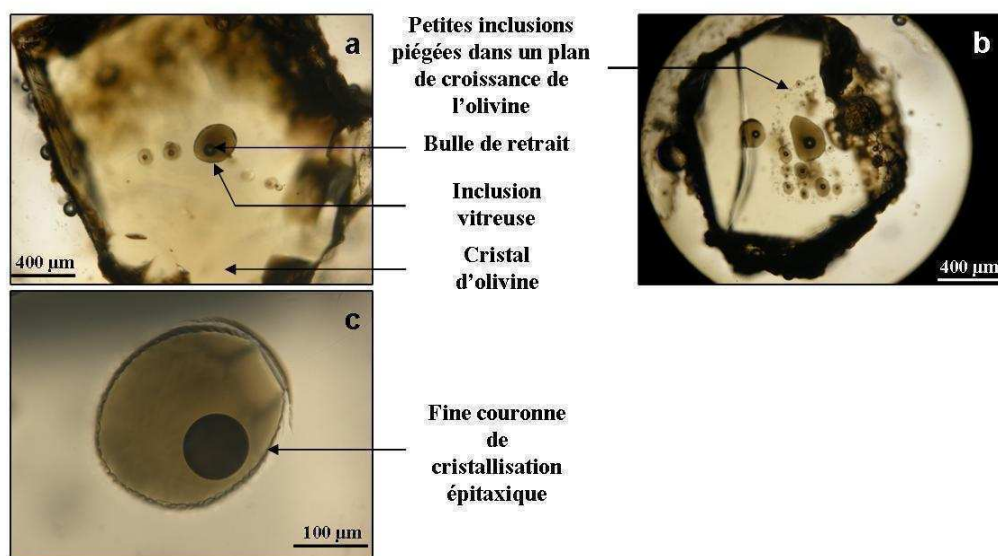
**Figure 5.8.** a) Variation de la composition des olivines des produits de La Sommata; b) Exemple de variation de composition au sein même d'une olivine.

Les olivines les plus magnésiennes ( $\text{Fo}_{90,6}$  à  $\text{Fo}_{89,5}$ ) contiennent des spinelles chromifères (Cr# 76-81; Kamenetsky et Clocchiatti, 1996 ; Gioncada et al., 1998). Ces spinelles, de tailles comprises entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , ne sont pas systématiquement présents dans les cristaux.

### 5.7.2. Caractéristiques des inclusions des olivines de La Sommata

Les inclusions étudiées dans les olivines sont de forme arrondies à elliptiques, de taille très variable allant de 20 à 265  $\mu\text{m}$  et sont généralement distribuées de façon aléatoire au sein du cristal (Fig. 5.9a). Dans de rares cas, nous avons observé de larges populations d'inclusions s'organisant le long de plans de croissance de l'olivine (Fig. 5.9b). Ces inclusions ne contiennent pas de minéraux fils issus de la cristallisation post-piégeage. Elles sont parfaitement vitreuses, ce qui a été confirmé par la spectroscopie Raman qui révèle des spectres d'un milieu vitreux uniquement. La morphologie des inclusions suggère une

croissance épitaxiale limitée du minéral hôte aux parois (Fig. 5.9c). Elles contiennent systématiquement une bulle de retrait qui occupe, et ceci de façon constante, 15% du volume de l'inclusion vitreuse. Ceci peut indiquer que le liquide piégé est initialement homogène (Clocchiatti, 1975). Les inclusions vitreuses que nous avons sélectionnées ne sont pas affectées par des fractures ou des connexions vers l'extérieur de l'olivine. Elles ne sont jamais associées à un spinelle et ne contiennent pas de globules de sulfure.

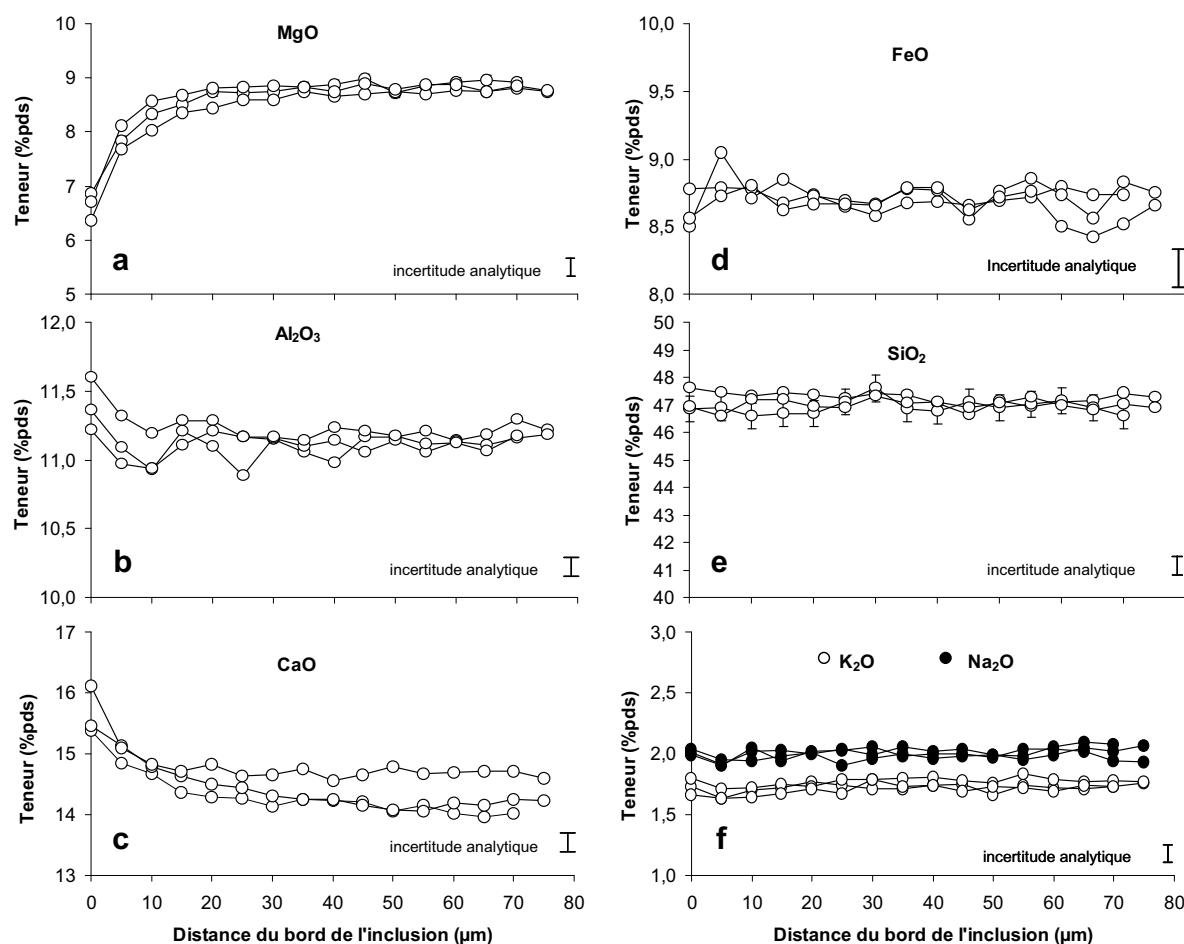


**Figure 5.9.** Photographies d'inclusions piégées dans les olivines de produits de La Sommata réalisées en lumière transmise sous microscope optique. a) Inclusions isolées dans l'olivine (cas le plus fréquent). b) Petites inclusions réparties le long de plans de croissance de l'olivine hôte (assez rare). c) Inclusion révélant une fine couronne de cristallisation épitaxiale.

### 5.7.3. Effet et correction de la cristallisation post-piégeage de l'olivine

Les évolutions post-piégeage observées au sein des inclusions sont restreintes à une faible précipitation de l'olivine hôte sur les parois de l'inclusion illustrées par les profils de concentration en éléments majeurs effectués du centre vers les bords de l'inclusion (Fig. 5.10). Ces observations sont en parfait accord avec un refroidissement rapide des produits. Cependant, la viscosité du liquide est si faible qu'il est difficile d'éviter la cristallisation de l'olivine sur les parois de l'inclusion même au cours des expériences de chauffe à trempe rapide. Nous avons donc exploité cette caractéristique des inclusions de La Sommata pour

contrôler les effets de la croissance épitaxiale de l'olivine sur les autres éléments. Les profils reportés dans la figure 5.10 ont été réalisés sur des inclusions vitreuses ayant des tailles supérieures à 150  $\mu\text{m}$  et correspondent aux tendances globales décrites par l'ensemble des inclusions. L'ensemble des profils réalisés sur les inclusions sont présentés dans l'annexe 4.

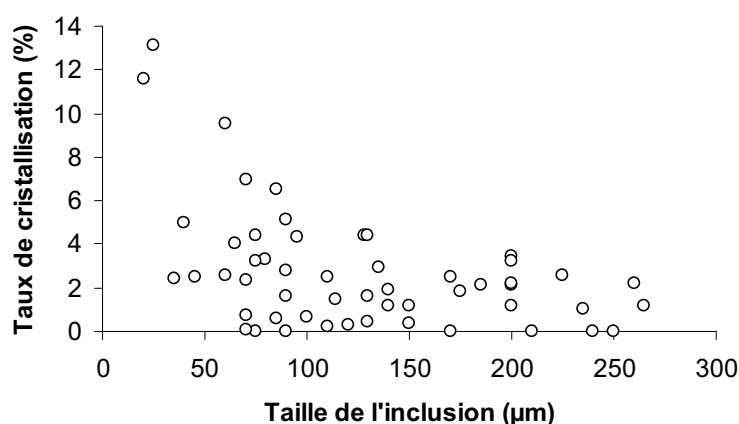


**Figure 5.10.** Exemples de variations de concentrations en éléments majeurs non corrigées au sein des inclusions piégées dans les olivines de La Sommata.

La variation la plus notable est celle de MgO qui reste cependant souvent restreinte aux 15 premiers  $\mu\text{m}$  du bord de l'inclusion (Fig. 5.10a). MgO varie en moyenne entre 8,5 et 9,0 %pds (au centre) à ~6,5 %pds (au bord). Les inclusions les plus petites (e.g. inclusion 70  $\mu\text{m}$  ; annexe 4) peuvent montrer une variation de la teneur en MgO plus marquée (8,4 à 3,3 %pds) sur les 25 premiers  $\mu\text{m}$  du bord de l'olivine. Certains éléments incompatibles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; Fig. 5.10b) ou faiblement compatibles (CaO ; Fig. 5.10c) s'enrichissent proportionnellement à l'interface inclusion / cristal préservant ainsi le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les teneurs en  $\text{FeO}_\text{T}$  et en

SiO<sub>2</sub> ne varient pas significativement (Fig. 5.10d,e) car elles sont voisines de celles mesurées dans les olivines (respectivement 8,8 et 45,9 %pds dans les inclusions ; 10,0 et 40,1 %pds dans les olivines). Enfin, la variation des teneurs en éléments faiblement concentrés comme K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O est négligeable (Fig. 5.10f). Ces profils de concentration nous permettent de vérifier que la cristallisation épitaxique de l'olivine post-piégeage affecte essentiellement les teneurs en MgO modifiant le rapport MgO/FeO, contrairement au rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est très peu affecté.

Les compositions de trois inclusions vitreuses homogénéisées à 1190 ± 10°C, révèlent des teneurs en MgO de 9,7 à 10,9 %pds avec des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,06 à 1,19 (Tab. 5.5). Ces inclusions présentent un enrichissement relatif en MgO de 30 % et une augmentation relative de CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5% par rapport aux compositions brutes (non corrigées) des inclusions ayant des teneurs en K<sub>2</sub>O équivalentes. Nous avons utilisé ces compositions pour recalculer la valeur de K<sub>D</sub> [(FeO/MgO)<sub>ol</sub>/(FeO/MgO)<sub>liq</sub>], en supposant l'équilibre inclusion-olivine (Toplis, 2005). La valeur calculée est de 0,315 ± 0,01, pour une  $f_{O_2}$  de ΔNNO+0,7 (ΔNNO = [log  $f_{O_2}$  échantillon - log  $f_{O_2}$  NiO-NiO Tampon]), valeur moyenne des déterminations faites à partir de la composition des spinelles (Kamenetsky et Clocchiatti, 1996) et des rapports SO<sub>4</sub>/S<sup>2-</sup> (Métrich et Clocchiatti, 1996). Ces conditions de  $f_{O_2}$  correspondent à un rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>T</sub> calculé de 0,29 (Kress et Carmichael, 1991). Cette valeur de K<sub>D</sub> a été utilisée pour calculer le pourcentage de cristallisation post-piégeage des olivines. Celui-ci reste faible (0 à 5%) dans les inclusions de taille supérieure à 100 μm et jusqu'à 13 % pour les inclusions plus petites (Fig. 5.11).



**Figure 5.11.** Variations du pourcentage de cristallisation post-piégeage d'olivine dans l'inclusion en fonction de leur taille. Ce pourcentage a été déterminé à partir du K<sub>D</sub> déterminé expérimentalement.

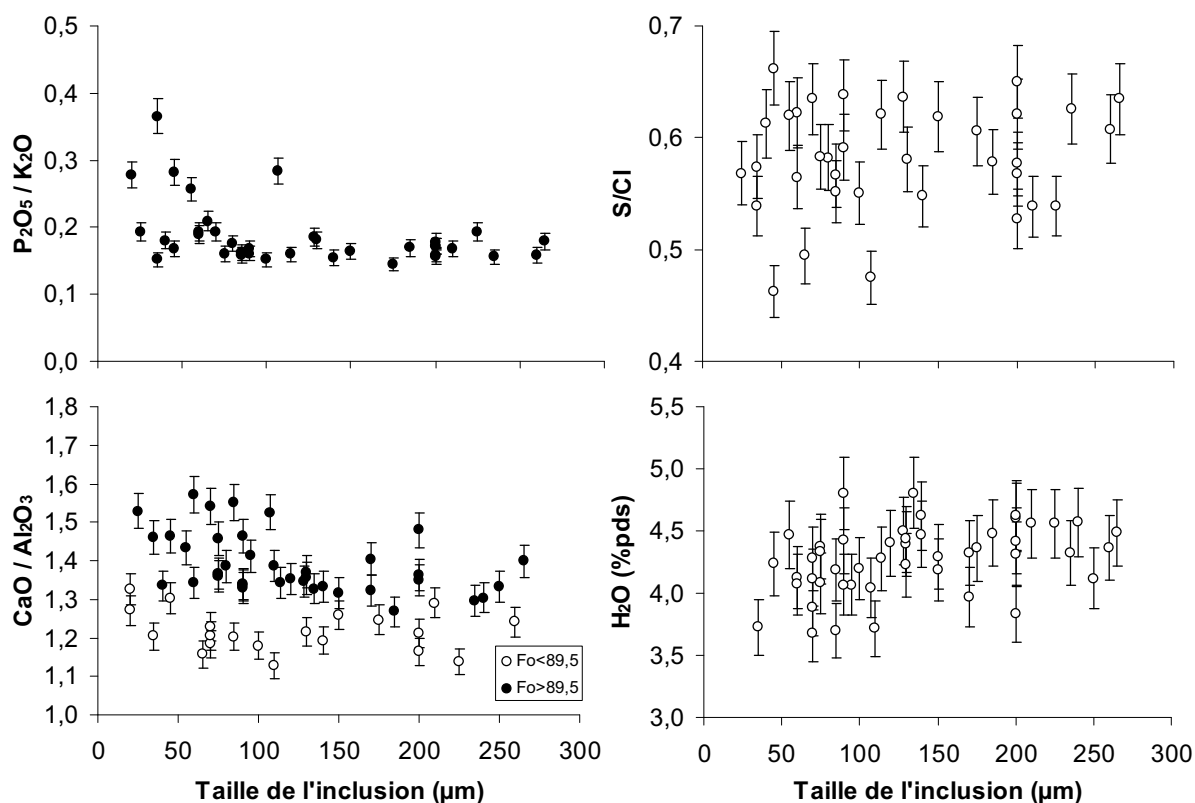
#### **5.7.4. Composition et taille des inclusions**

Les inclusions ayant des tailles variant de 20 à 265  $\mu\text{m}$ , nous avons étudié précisément la relation entre la taille et la composition chimique de l'inclusion, en particulier pour celles de petites tailles ( $<50 \mu\text{m}$ ) pouvant être affectées par les déséquilibres induits lors de la cristallisation de l'olivine.

Nous avons étudié en particulier la variation du rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$  en fonction de la taille des inclusions (Fig. 5.12a). Ces éléments ont été choisis pour leur caractère incompatible et leur vitesse de diffusion différente ( $D_{\text{P}_2\text{O}_5} \ll D_{\text{K}_2\text{O}}$ ) (Baker, 2008). Pour une grande majorité des inclusions comprises entre 20 et 265  $\mu\text{m}$ , la valeur du rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$  reste constante à  $0,17 \pm 0,03$ . Toutefois, pour quatre inclusions de petites tailles (20 à 50  $\mu\text{m}$ ),  $\text{P}_2\text{O}_5$  s'enrichit significativement, et le rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$  augmente jusqu'à une valeur de 0,37. L'enrichissement préférentiel de P par rapport à K peut être expliqué par un processus de fractionnement différentiel des éléments par diffusion (Baker, 2008). Cet enrichissement en  $\text{P}_2\text{O}_5$  a également été constaté au sein d'une inclusion de plus de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cela vient du fait que cette inclusion a été significativement réduite au polissage à une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$ , la partie analysée correspondant alors à l'interface olivine / liquide. Il est aussi important de constater que, ce phénomène n'est pas systématique puisque nous pouvons observer 4 autres petites inclusions (20 à 50  $\mu\text{m}$ ) pour lesquelles le rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$  de  $0,17 \pm 0,03$  est conservé.

L'étude du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  révèle une variation entre 1,1 et 1,6, mais pas directement liée à la taille des inclusions (Fig. 12b). Une analyse fine de ces variations nous montre que les olivines  $<\text{Fo}_{89,5}$  ont un rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui semble constant à  $\sim 1,2$ , quelle que soit la taille de l'inclusion. En revanche, les inclusions piégées dans les olivines  $\text{Fo}_{89,5-90,5}$  présentent des rapports qui varient entre 1,3 et 1,6. De plus, les valeurs des rapports les plus élevés (entre 1,5 et 1,6) sont représentées par 4 inclusions ayant des tailles comprises entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ . Dans le cas d'un fractionnement des éléments par diffusion, nous nous attendrions à un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et donc à une diminution du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , puisque  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a une vitesse de diffusion inférieure à  $\text{CaO}$  (Faure et Schiano, 2005). Or, observant l'évolution inverse, nous pouvons donc en déduire que le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans ces petites inclusions est réel et représentatif d'un liquide primaire piégé dans des  $\text{Fo}_{90,5}$ .





**Figure 5.12.** Variation des rapports a)  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$ , b)  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{S}/\text{Cl}$  et de d) la concentration en eau des inclusions vitreuses en fonction de leur taille.

Les effets éventuels de la couche limite sur la composition des inclusions ont également été étudiés par les éléments volatils à travers la variation du rapport  $\text{S}/\text{Cl}$  (Fig. 12c) et de la teneur en eau (Fig. 12d) en fonction de la taille des inclusions. Pour les mêmes raisons que précédemment, le rapport  $\text{S}/\text{Cl}$  a été choisi pour l'incompatibilité de ces éléments à la cristallisation de l'olivine et à leur différence de vitesse de diffusion ( $D_{\text{S}} < D_{\text{Cl}}$ ) (Baker, 2008). Ainsi, un fractionnement des éléments par diffusion se traduira par une augmentation du rapport dans les petites inclusions. Or, au sein de nos échantillons, on peut observer que ce rapport varie entre 0,46 et 0,67, sans enrichissements significatifs ou relations avec la taille (Fig. 12c). De la même façon, nous n'observons aucune variation significative de la concentration en eau (entre 3,7 et 4,80 %pds) pouvant être reliée à la taille de nos inclusions (Fig. 12d).

En résumé, les inclusions piégées dans des olivines polyhedrales ne révèlent pas d'effets liés à une diffusion différentielle des éléments (e.g. Al, Ca, P, K, S, Cl) à l'interface

olivine/liquide par ailleurs mise en évidence dans certaines expériences de croissance rapide (Faure et Schiano, 2005 ; Baker, 2008). Ce phénomène, bien tracé par  $P_2O_5$ , peut éventuellement affecter les petites ou fines inclusions ( $<50\ \mu m$ ) mais pas de façon systématique et n'affecte pas les rapports  $CaO/Al_2O_3$ ,  $S/Cl$  et les concentrations en eau. De plus, certaines petites inclusions révèlent des compositions représentatives du liquide le plus primaire des produits de Vulcano marquées par un rapport  $CaO/Al_2O_3$  moyen de 1,5.

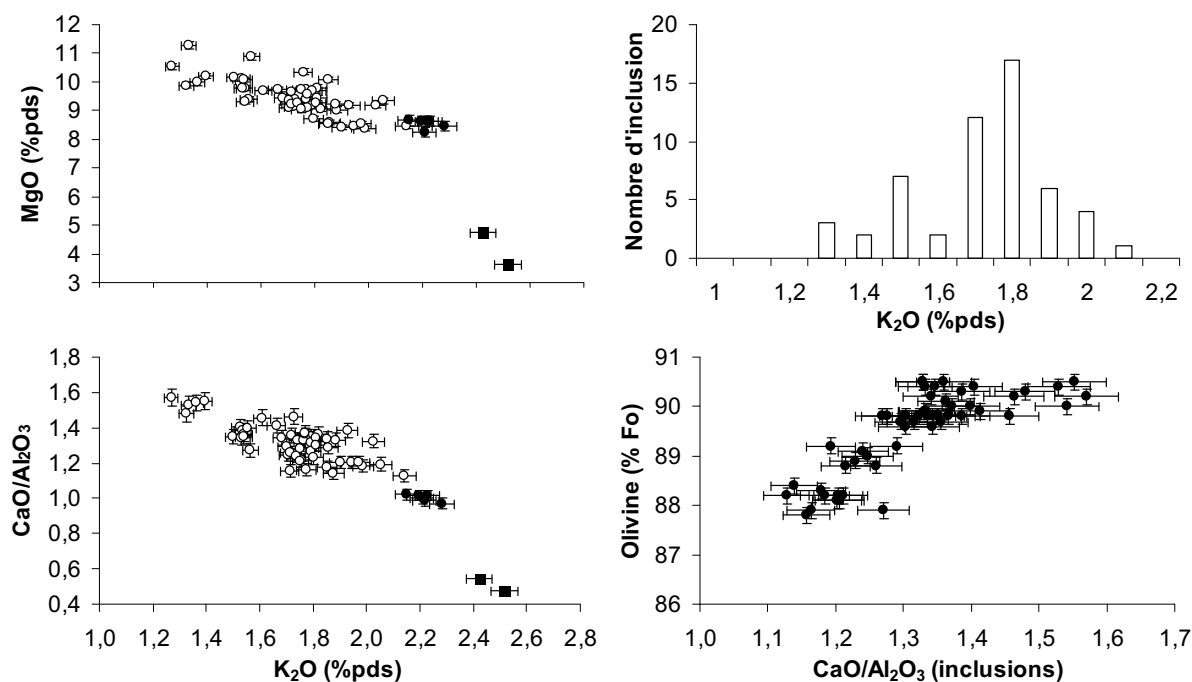
### **5.7.5. Variations chimiques du magma tracées par les inclusions**

#### **Eléments majeurs**

Environ 60 inclusions naturelles piégées dans des olivines  $Fo_{90,6}$  à  $Fo_{88}$  ont été analysées par microsonde électronique (Tab. 5.2). Leurs teneurs en  $SiO_2$  varient de 43,6 à 47,5 %pds et celles en  $K_2O$  de 1,3 à 2,1 %pds. Ces inclusions sont donc représentatives d'un liquide basanitique à basaltique (comme montré dans le diagramme TAS, Fig. 5.7a). Elles semblent définir une évolution depuis un pôle primaire riche en  $MgO$  (~11 %pds) avec de forts rapports  $CaO/Al_2O_3$  (~1,55) vers un pôle évolué avec des teneurs en  $MgO$  de 8,5 %pds et des rapports  $CaO/Al_2O_3$  de 1,10 (Fig. 5.13a,b). La distribution des inclusions n'est pas homogène sur toute la série d'évolution. En effet, la teneur en  $K_2O$  permettrait de définir trois populations distinctes (Fig. 5.13c) :

- Une première population (P1), minoritaire (6 inclusions ; 11%), représentant les compositions les plus primaires avec des teneurs en  $K_2O$  comprises entre 1,3 et 1,4 %pds et des rapports  $CaO/Al_2O_3$  entre 1,5 et 1,6.
- Une seconde population (P2), très majoritaire (41 inclusions ; 78%), représentant les compositions intermédiaires de la série avec des teneurs en  $K_2O$  comprises entre 1,5 et 1,9 %pds et des rapports  $CaO/Al_2O_3$  variant entre 1,2 et 1,4.
- Une troisième population (P3), minoritaire (6 inclusions ; 11%), révélant les compositions les plus évoluées avec des concentrations en  $K_2O > 1,9$  %pds et des rapports  $CaO/Al_2O_3 \leq 1,2$ .

L'évolution de ces inclusions est bien corrélée avec l'appauvrissement en  $MgO$  de leurs olivines hôtes (Fig. 5.13d). Nous observons ainsi que les inclusions primaires (population P1) sont piégées dans les olivines  $Fo_{90,5}$  alors que les inclusions les plus évoluées (population P3) sont piégées dans des olivines  $Fo_{88}$ .



**Figure 5.13.** Variations de a) la teneur en MgO et b) du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  des inclusions de La Sommata (cercles blancs) et des roches totales de la carrière (site 1, cercles noirs) et du chenal (site 2, carrés noirs). c) Répartition des compositions d'inclusions en fonction de leur teneur en  $\text{K}_2\text{O}$ . d) Variations de la composition de cristaux d'olivines en fonction du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de leurs inclusions piégées.

Toutefois, nous pouvons constater que la relation  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des inclusions en fonction de la composition de leurs olivines hôtes ne se fait pas de façon linéaire. En effet, la composition des olivines hôtes semble, tout d'abord, évoluer lentement depuis des  $\text{Fo}_{90,5}$  jusqu'à des  $\text{Fo}_{90}$  pour un liquide avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminuant de 1,6 à 1,3. Puis, ces olivines semblent évoluer plus rapidement depuis des  $\text{Fo}_{90}$  jusqu'à des  $\text{Fo}_{88}$  pour un liquide présentant des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminuant de 1,3 à 1,1. La cristallisation d'olivine n'ayant pas d'effet majeur sur le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , elle est associée à la croissance simultanée et précoce de clinopyroxène, qui lui influence fortement la valeur de ce rapport.

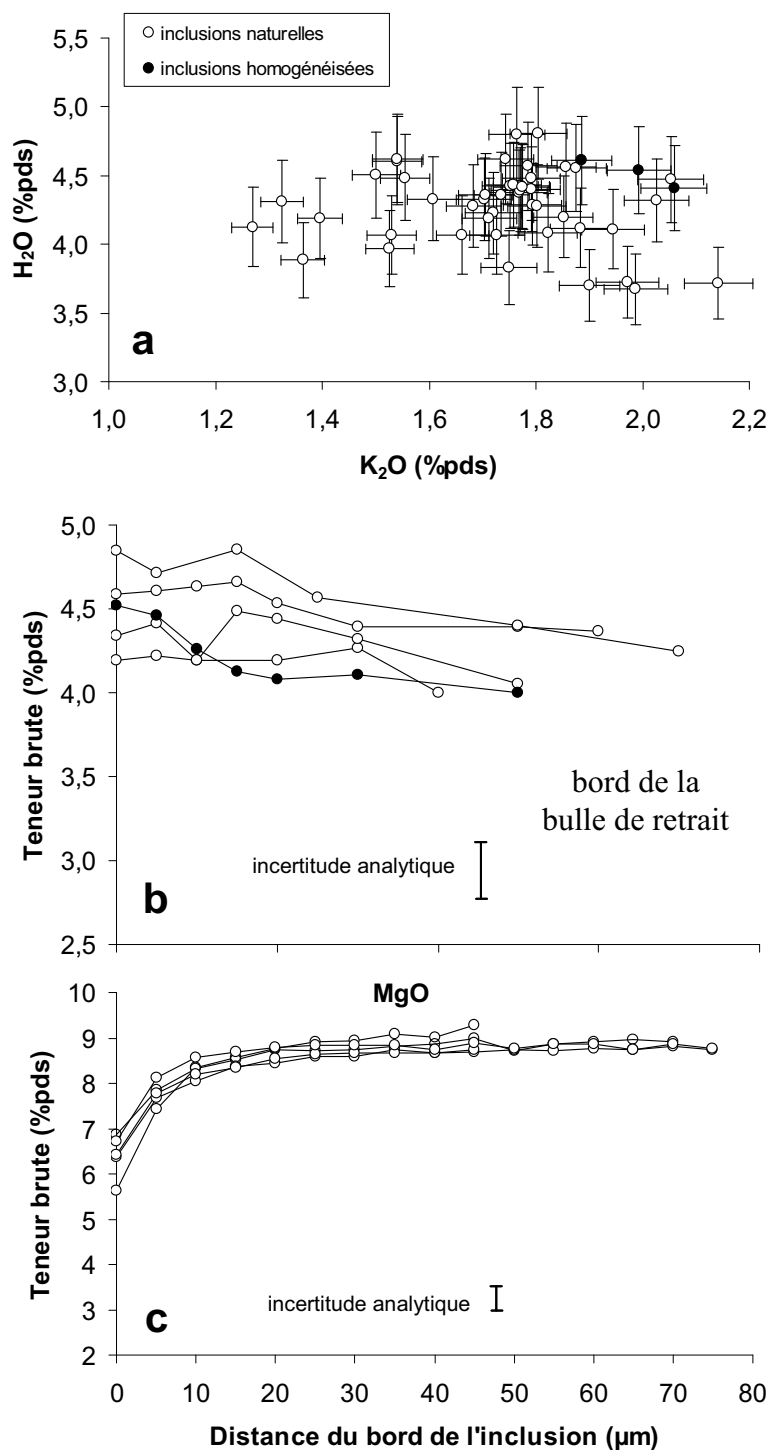
Ces analyses révèlent que les inclusions vitreuses présentent des compositions systématiquement plus primaires que celles de la roche totale (Fig. 5.13a,b). Ceci indique donc que les olivines qui ont piégé ces inclusions ne sont pas en équilibre avec le liquide défini par la roche totale.

## **Eléments volatils**

### $H_2O$

Les inclusions de La Sommata, analysées par spectroscopie Raman révèlent des teneurs en eau élevées variant de 3,67 à 4,81 %pds après correction de la cristallisation épitaxique post-piégeage de l'olivine (Fig. 5.14a). Ces variations de teneurs en eau ne sont toutefois pas corrélées avec la concentration en  $K_2O$  des inclusions. Ainsi, les différentes populations d'inclusions identifiées précédemment révèlent des teneurs en eau variant de 3,9 à 4,3 %pds (P1), de 3,8 à 4,8 %pds (P2) et de 3,7 à 4,6 %pds (P3). 4 profils de concentrations en eau ont été réalisés par micro-spectroscopie Raman dans des inclusions naturelles ( $> 100 \mu m$ ) depuis le bord de la bulle de retrait jusqu'au bord de l'inclusion vitreuse. Ils ne révèlent aucune variation significative de la concentration en eau (Fig. 5.14b) près de la bulle de retrait. L'eau se comportant comme un élément incompatible au cours de la cristallisation d'olivine, elle aurait tendance à s'enrichir au niveau de l'interface liquide / cristal. Nous pouvons noter un faible enrichissement en eau à l'approche du bord de l'inclusion, qui peut être corrélé avec l'appauvrissement en  $MgO$  mesuré dans ces inclusions (Fig. 5.14c). Toutefois, ces inclusions étant affectées par une croissance épitaxique post-piégeage de l'olivine très limitée (de l'ordre de 3 % de cristallisation), l'augmentation de la teneur en eau attendue en réponse ( $\sim 0,2$  %pds) reste dans la limite de l'erreur analytique. En résumé, nous pouvons dire que l'eau dissoute dans les inclusions reste homogène (en tenant compte de l'incertitude analytique) et présente un comportement normal sans évidence de perte.

L'analyse des inclusions homogénéisées (Tab. 5.5) révèle des teneurs de  $4,5 \pm 0,1$  %pds comparables aux teneurs les plus riches mesurées dans les inclusions naturelles (Fig. 5.14a). Ces teneurs sont également comparables à celles mesurées dans deux inclusions naturelles ayant des teneurs en  $K_2O$  comparables. De plus le profil réalisé au sein d'une des inclusions homogénéisées présente des variations de concentration en eau comparables à celles mesurées dans les inclusions naturelles (Fig. 5.14b). Ceci montre que, malgré les expériences sous platine chauffante, les inclusions n'ont pas été affectées par une perte en eau et ont conservé leur homogénéité.

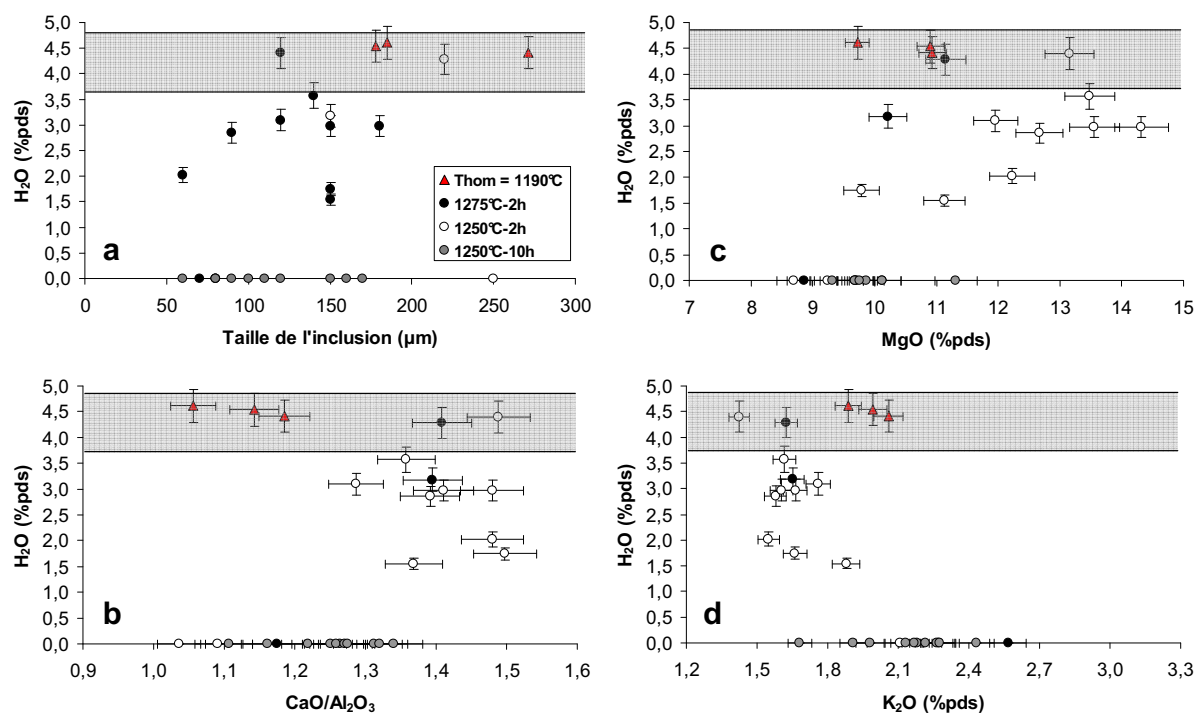


**Figure 5.14.** a) Variations de concentration en eau sur l'ensemble des inclusions naturelles et homogénéisées en fonction de leurs teneurs en K<sub>2</sub>O. Profils de concentration b) en eau et c) en MgO mesurés dans les inclusions naturelles et homogénéisées.

En revanche, les analyses faites sur les inclusions chauffées (Tab. 5.6) dans le four Pyrox à 1 atmosphère, en présence d'un liquide basaltique anhydre, révèlent des teneurs en eau dans les inclusions variant entre 0 et 4,4 %pds. Ces mesures démontrent tout d'abord que les inclusions peuvent, pour une durée de 2h à température constante, avoir préservé leur teneur initiale en eau (Fig 15.5a) ou s'être totalement déshydratées comme démontré lors des expériences de longues durée sous platine chauffante (Danuyshevsky et al., 2002 ; Massare et al. 2002). Cette gamme de variation des concentrations en eau est indépendante de la taille (Fig. 5.15a) mais pas de la position de l'inclusion dans l'olivine. En effet les trois inclusions ayant perdu totalement leur teneur en eau présentent la particularité d'être situées près du bord de leur olivine hôte ou proche d'une fracture affectant le minéral. Ces déshydratations complètes seraient alors en accord avec les expériences de Massare et al. (2002) et liées à la migration de  $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$  à travers l'olivine par l'intermédiaire de dislocations se propageant à partir de la surface du minéral. Ainsi, la variabilité de perte en eau observée pourrait être liée aux variations de position des inclusions dans le minéral ou aux défauts l'affectant.

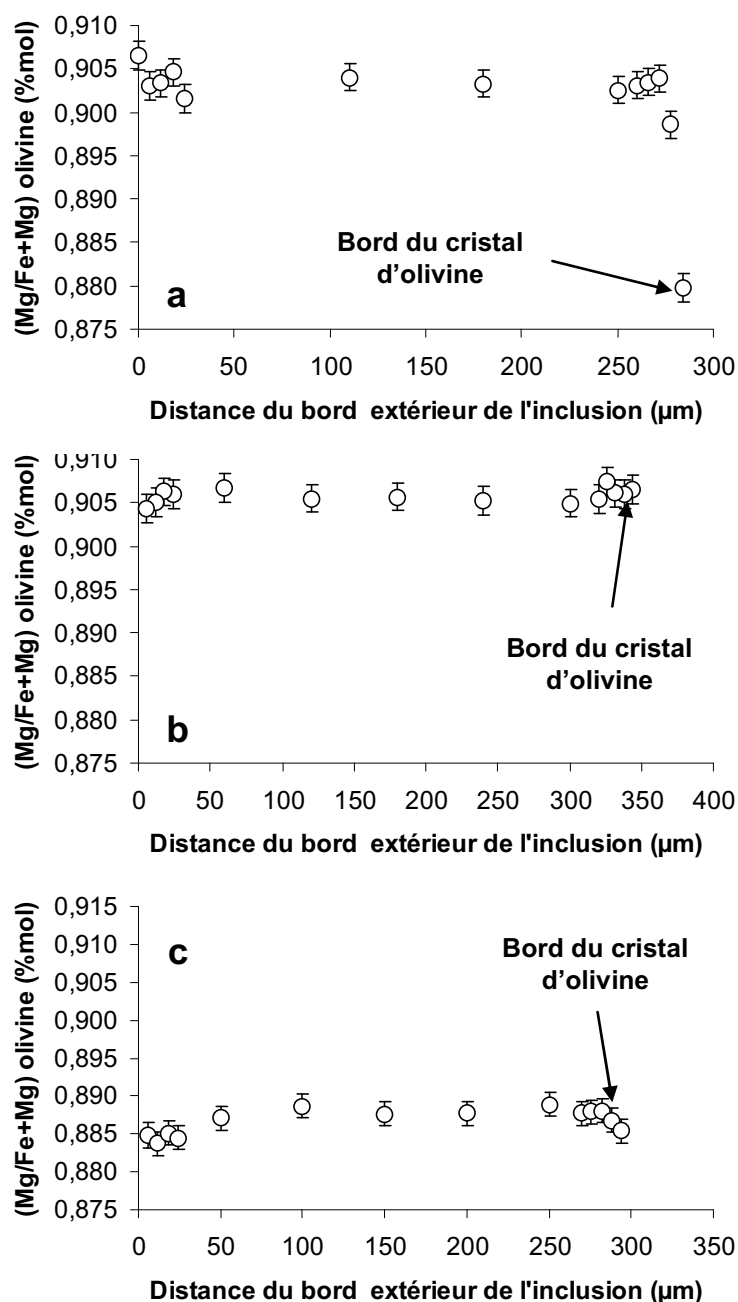
En revanche, pour des expériences de 10h à températures constantes, les inclusions vitreuses présentent une déshydratation totale et systématique quelque soit sa position au sein de son minéral hôte.

A composition chimique équivalente (Fig 5.15b  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on voit que la perte en eau s'accompagne d'une diminution significative de MgO (Fig. 5.15c) et d'une augmentation de  $\text{K}_2\text{O}$  (Fig. 5.15d). Plus précisément, les inclusions chauffées à 1275°C, avec un rapport moyen  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,5 et 1,4, ont des teneurs en MgO variant de 13-14 %pds à 10 %pds, alors que la teneur en eau décroît de 4,5 à 1,5 %pds (Fig. 5.15c). Ayant mené les expérimentations en four Pyrox à des températures plus élevées que la température d'homogénéisation des inclusions, donc au-delà de la température d'équilibre inclusion/minéral, les variations des teneurs en MgO observées sont liées à la dissolution de l'olivine aux parois de l'inclusion. Ces données montrent alors que cette dissolution de l'olivine est efficace lorsque l'inclusion a préservé sa teneur en eau. Au contraire, pour une même température (1275 °C), le liquide déshydraté ne semble plus réagir avec l'olivine hôte.



**Figure 5.15.** Variations de la teneur en eau dissoute dans les inclusions des olivines chauffées et des inclusions homogénéisées en fonction de a) la taille des inclusions, b) de leurs rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et de leurs teneurs en c) MgO et d)  $\text{K}_2\text{O}$ . La zone grisée représente la variation de concentration en eau des inclusions naturelles.

Des profils de compositions ont été réalisés au sein des olivines hôtes des inclusions chauffées afin de vérifier si la perte en eau de ces inclusions pouvait affecter leur composition (Fig. 5.16). Dans le cas où l'inclusion conserve sa teneur en eau (Fig. 5.16a), le profil de l'olivine hôte se révèle être identique à celui mesuré dans les olivines naturelles (Fig. 5.8b). On observe un appauvrissement important en MgO sur la bordure extérieure dû à la rééquilibration avec le liquide anhydre de composition basaltique (plus évoluée) dans lesquelles ont été placées les olivines. Lorsque l'inclusion perd son eau partiellement (2,0 %pds) ou totalement (Fig. 5.16b,c), nous n'observons pas de variation du profil de compositions au sein des olivines hôtes. L'olivine contenant l'inclusion totalement déshydratée ne présente pas d'appauvrissement en MgO au niveau de sa bordure extérieure car, étant une  $\text{Fo}_{88,5}$ , elle est en équilibre avec le liquide environnant. Ainsi, bien que la variation de concentration en eau, liée à des processus de perte à haute température, puisse modifier la composition des inclusions, elle ne semble pas affecter celle des olivines hôtes.



**Figure 5.16.** Variation de composition des olivines chauffées le long de profil réalisés depuis l'inclusion piégée jusqu'au bord du cristal. Les trois profils présentés représentent les cas d'inclusions avec des teneurs en eau de a) 4,3 % pds, b) 2,0 % pds et c) 0 % pds après trempe.

### CO<sub>2</sub>

Contrairement à la teneur en eau, les inclusions de La Sommata se révèlent être très appauvries en CO<sub>2</sub> dont la teneur n'excède pas 350 ppm (Fig. 5.17a). La teneur en CO<sub>2</sub> varie sans relation avec K<sub>2</sub>O de 122 à 345 ppm. Nous avons identifié au microscope optique des cristaux de carbonates à l'intérieur des bulles de retrait. Ceci signifierait que le CO<sub>2</sub> dissous dans le liquide piégé de l'inclusion aurait migré dans la bulle au cours du refroidissement. Ceci est confirmé, par l'enrichissement significatif en CO<sub>2</sub> mesuré dans une inclusion

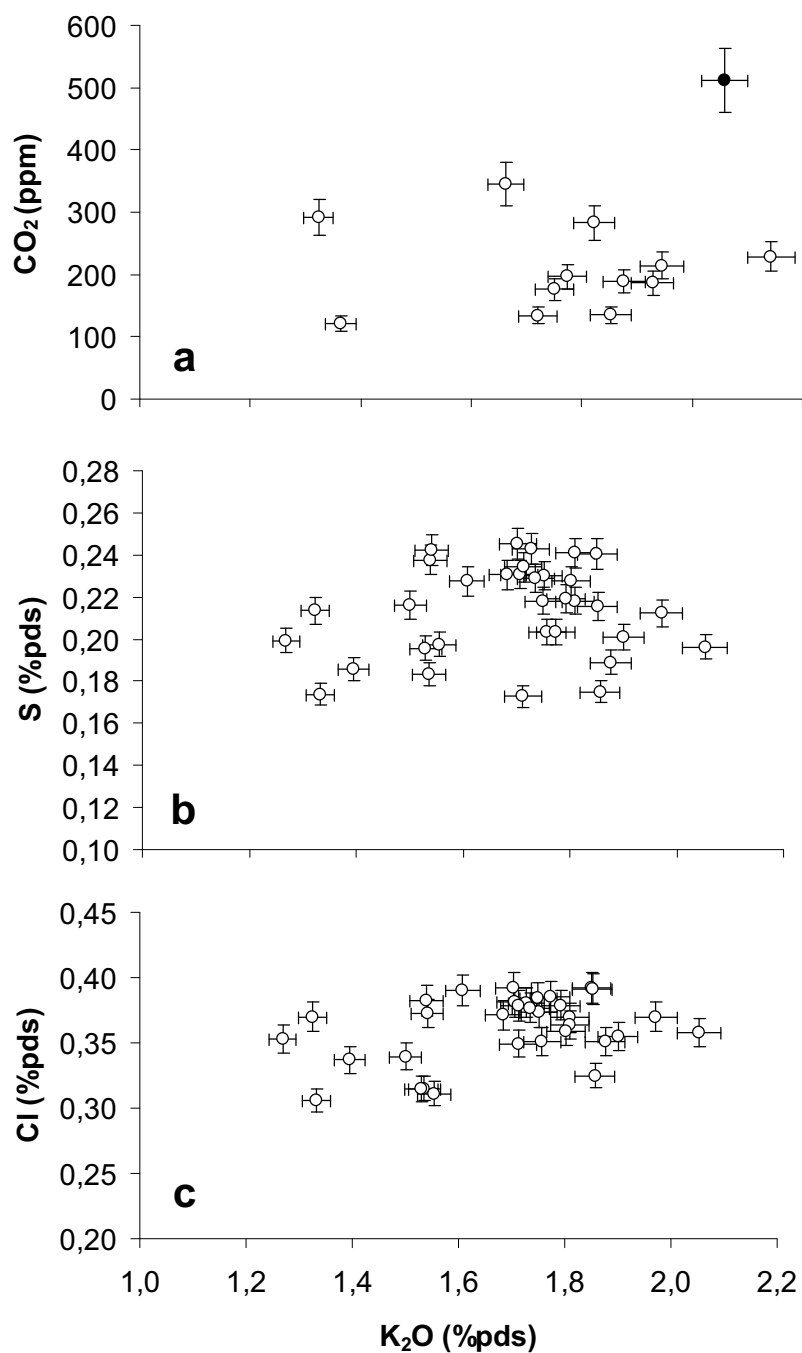


homogénéisée (511 ppm ; Tab. 5.4 ; Fig. 5.17a). Les faibles teneurs de ces inclusions sont dues à la rapide exsolution du CO<sub>2</sub> (peu soluble) du liquide magmatique lors du refroidissement (Cervantes et al., 2002). Les teneurs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ainsi que la composition en éléments majeurs des inclusions homogénéisées nous ont permis d'estimer la pression totale de saturation de fluide (P<sub>CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</sub>) grâce au modèle de solubilité de Papale et al. (2006). Ainsi, pour une température d'homogénéisation de 1190°C, nous avons calculé une pression totale (P<sub>CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</sub>) de 165 MPa pour une  $f_{O_2}$  de NNO+0,7.

### S et Cl

Le soufre et le chlore dissous dans les inclusions vitreuses des olivines de La Sommata révèlent des teneurs respectivement comprises entre 17300 et 2460 ppm (Fig. 5.17b) et entre 3060 et 3920 ppm (Fig. 5.17c) pour des concentrations en K<sub>2</sub>O variant de 1,3 à 1,9 %pds. Les rapports S/K<sub>2</sub>O mesurés respectivement dans les inclusions des populations P1 et P2 sont de 0,15 et 0,13 et ne varient pas de façon significative. Il en est de même pour les rapports Cl/K<sub>2</sub>O (0,25 pour P1 et 0,22 pour P2) et S/Cl (0,58 pour P1 et 0,60 pour P2).

En revanche, la population P3 (K<sub>2</sub>O>1,9 %pds) est caractérisée par des teneurs en soufre comprises entre 1960 et 2120 ppm et des concentrations en chlore comprises entre 3550 et 3700 ppm. Ces teneurs sont inférieures à celles mesurées au sein de la population P2. On constate également que les rapports S/K<sub>2</sub>O, (0,08), Cl/K<sub>2</sub>O (0,17) et S/Cl (0,55) mesurés dans cette population d'inclusions sont significativement plus faibles que les valeurs caractéristiques des populations P1 et P2.



**Figure 5.17.** Variations des concentrations en a)  $\text{CO}_2$ , b) S et c) Cl des inclusions naturelles en fonction de leur teneur en  $\text{K}_2\text{O}$ . Le cercle noir de la figure (a) représente l'analyse faite sur une inclusion homogénéisée.

## **5.8. Discussion**

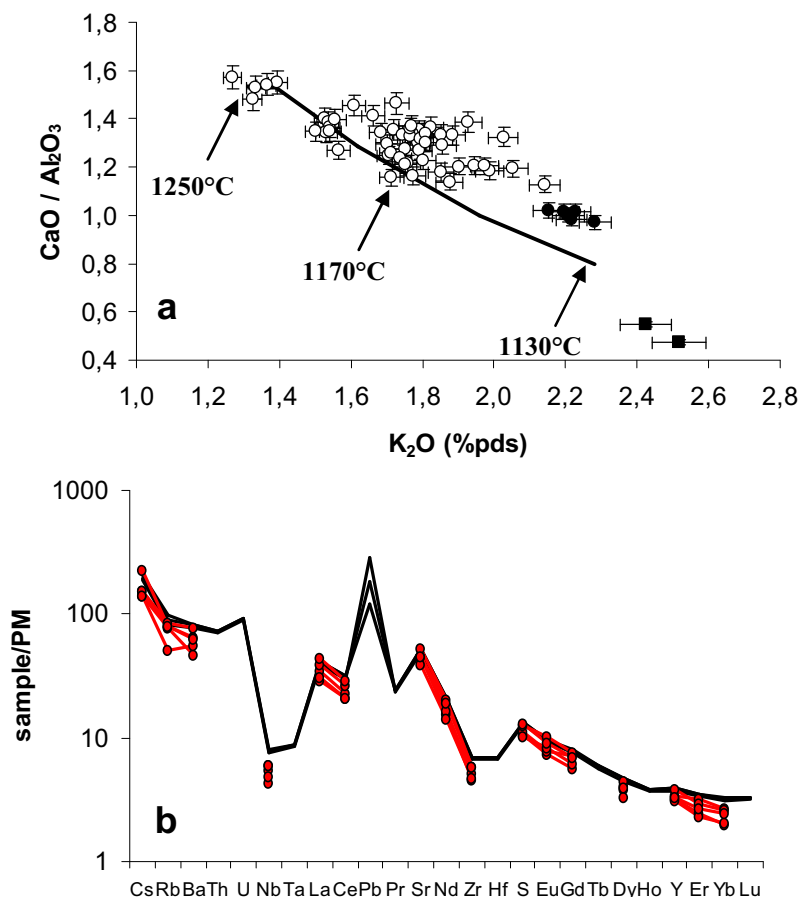
### **5.8.1. Signification des liquides piégés**

Les analyses des inclusions vitreuses piégées dans les olivines des produits de La Sommata ont révélé que ces inclusions sont représentatives d'un liquide de composition primaire de type basaltique à basanitique. Cette représentativité a été étudiée à travers la variation de la composition des inclusions en fonction de leur taille. Ainsi ces inclusions ne sont pas affectées par des problèmes de fractionnement d'élément par diffusion.

Les inclusions et olivines analysées, issues des différents niveaux (de A à F) du dépôt de la carrière (site 1), révèlent des compositions sous-saturées en  $\text{SiO}_2$  (de 43,6 à 47,5 %pds) et peuvent être divisées en trois populations principales. La première population P1 (11% des inclusions analysées) regroupe les inclusions les plus primaires avec des teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  comprises entre 1,3 et 1,4 %pds, des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 1,6 à 1,5 et sont piégées dans des olivines  $\text{Fo}_{90-90,5}$ . La seconde population P2 (78% des inclusions analysées) présente des teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  comprises entre 1,5 et 1,9 %pds, des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1,5 à 1,2 et sont piégées dans des olivines  $\text{Fo}_{89-90,5}$ . La troisième population P3 (11% des inclusions analysées) est plus évoluée avec des concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  comprises entre 1,9 et 2,0 %pds), des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 1,2 à 1,1 et sont piégées dans des olivines  $\text{Fo}_{88-88,5}$ .

Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse d'un liquide qui aurait évolué par cristallisation fractionnée. Cette évolution est suggérée par les variations linéaires décroissantes de  $\text{MgO}$  (Fig. 5.13a) et du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 5.13b) en fonction de  $\text{K}_2\text{O}$ . Elle est associée à la cristallisation de l'olivine et celle précoce du clinopyroxène (Fig. 5.13d). Nous avons vérifié si cette évolution pouvait être expliquée par un processus de cristallisation fractionnée grâce au modèle thermodynamique MELTS (Ghiorso et Sack, 1995). Nous avons pour cela fixé une composition de départ définie par notre pôle primaire P1 ( $\text{K}_2\text{O}=1,27$  %pds ;  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,53$ ), une pression totale ( $P_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2}$ ) de 165 MPa calculée par le modèle de solubilité de Papale et al. (2006), une teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  initiale mesurée à 4,2 %pds avec une température variant de 1250 (liquidus) à 1130°C. L'évolution calculée du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de  $\text{K}_2\text{O}$  définie par le modèle pourrait justifier l'hypothèse d'évolution par cristallisation fractionnée à l'origine des liquides représentés par P2 (Fig. 5.18a). Cette évolution impliquerait 20% de cristallisation, le solide étant constitué de 45% d'olivine et de

55% de clinopyroxène. En revanche, les compositions de la population P3 ne sont pas reproduites par le modèle. Ceci pourrait alors indiquer que les inclusions de la population P3 ne seraient pas reliées aux deux autres populations par un simple processus de cristallisation fractionnée.



**Figure 5.18.** a) Comparaison de l'évolution du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  définie par les inclusions vitreuses (cercles blancs) et les roches totales de la carrière (site 1 ; cercles noirs) et du chenal (site 2, carrés noirs) avec celle modélisée par Melts (courbe). Les températures reportées représentent celles du système modélisé à différents stades de son évolution. Voir les détails dans le texte. b) Comparaison des analyses d'éléments traces réalisées sur les roches totales de la carrière (site 1 ; noir) avec celles réalisées sur les inclusions vitreuses (rouge) des olivines de La Sommata (Gioncada et al., 1998; Schiano et al., 2001).

L'évolution calculée par MELTS sous-estime de façon significative les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  des roches totales du cône de La Sommata échantillonnées dans la carrière (site 1 ; Fig.

5.18a). La composition de ces roches totales a été expliquée par un phénomène de mélange entre un liquide basanitique et un liquide plus évolué shoshonitique (Gioncada et al., 1998) identifiés sur la base d'inclusions vitreuses piégées par des olivines Fo<sub>70</sub>. Nous n'avons trouvé aucune preuve minéralogique appuyant ce modèle (pas de zonage inverse des minéraux, pas d'olivines ayant des compositions plus évoluées que des Fo<sub>88</sub>).

Pour comprendre la relation entre la roches totales et les inclusions des olivines Fo<sub>90,5-88</sub> nous avons comparé la composition en éléments traces des roches totales analysées dans ce travail et celles des inclusions vitreuses des olivines de La Sommata présentes dans la littérature (Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2001). Les spectres normalisés obtenus sont parallèles (Fig. 5.18b). Les rapports Rb/Nb de 10,4 et 10,5 mesurés respectivement dans les roches totales et les inclusions vitreuses sont semblables ainsi que les rapports La/Sm (4,8 - 5,0) et Y/Nb (3,2 - 3,7), indiquant que ces liquides sont cogénétiques. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse d'un premier liquide (L1), ayant évolué par cristallisation fractionnée et faisant ainsi apparaître les liquides représentés par les populations d'inclusions P1 et P2. Les cristaux d'olivine ainsi formés ont alors pu s'accumuler en bordure de conduit ou former un 'cristal mush' avant d'être repris par un second liquide (L2) représenté par la roche totale.

Cependant, le fait que les olivines issues de L1 soient en déséquilibre avec L2, défini par la roche totale pose le problème de la représentativité de H<sub>2</sub>O dans un tel système. De plus, si L1 a évolué par cristallisation fractionnée, cette évolution devrait être enregistrée par H<sub>2</sub>O, S et Cl en fonction des teneurs en K<sub>2</sub>O, et devraient s'enrichir dans le liquide de part leur nature incompatible. L'évolution des concentrations des éléments volatils (H<sub>2</sub>O, S, Cl) dissous dans ces inclusions vitreuses est discutée ci-dessous

### **5.8.2. Comportement des éléments volatils dans le système**

Les différentes populations d'inclusions identifiées précédemment révèlent des teneurs en eau comprises entre 3,9 et 4,3 %pds (P1), 3,8 et 4,8 %pds (P2) et entre 3,7 et 4,6 %pds (P3). L'absence de corrélation entre les concentrations en eau et les teneurs en K<sub>2</sub>O dans les inclusions est difficile à mettre en relation avec un processus de cristallisation fractionnée. Si l'on considère que la population P2 (K<sub>2</sub>O moyen de 1,7 ± 0,1 pds) est issue de 20 % de cristallisation fractionnée du liquide L1 (représenté par la population d'inclusions P1) ayant une teneur en eau moyenne de 4,2 ± 0,1 %pds, la population P2 devrait avoir une

concentration moyenne en eau de 5,0 %pds avec un rapport  $H_2O/K_2O$  de 3,14. Or, les inclusions de la population P2 révèlent une teneur moyenne en eau de  $4,4 \pm 0,3$  %pds avec des rapports  $H_2O/K_2O$  variant entre 2,19 et 3,00.

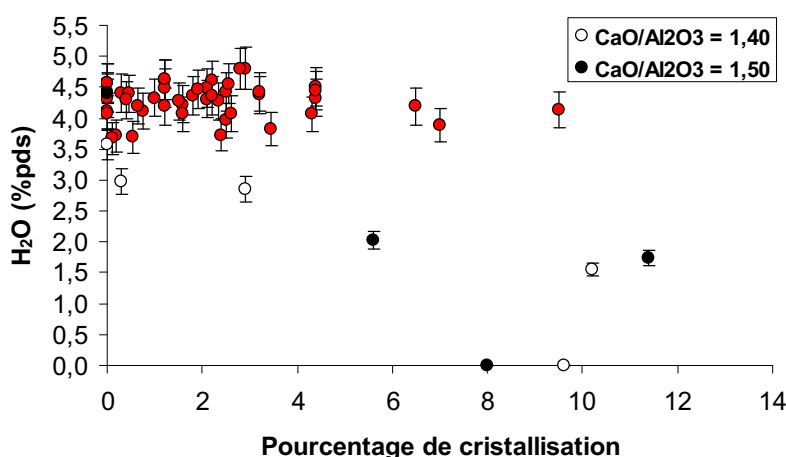
La teneur en eau dissoute dans les inclusions a pu être affectée par des processus tels qu'une rééquilibration avec le liquide magmatique à travers l'olivine hôte ou la cristallisation de l'olivine à des conditions de sursaturation en eau ( $P_{H_2O} > P_{CO_2+H_2O}$ ) pouvant entraîner son dégazage.

La rééquilibration de la teneur en eau avec le liquide magmatique peut se faire suite à une perte en eau de l'inclusion par diffusion de  $H^+$  ou  $H_2$  à travers l'olivine hôte (Danyushevsky et al., 2002). Ce processus modifie les conditions d'oxydation du Fe dans l'inclusion et peut entraîner l'apparition de globule de sulfure ou la précipitation de magnétite. Or nous n'observons aucune évidence de ce type au sein de nos inclusions, ni sous microscope optique, ni sur les spectres Raman. De plus,  $H^+/H_2$  ayant une vitesse de diffusion supérieure au D, ce processus de perte en eau entraînerait un fractionnement important du rapport D/H et ainsi une forte augmentation des valeurs de  $\delta D$ . Par exemple, Hauri (2002) a mis en évidence des augmentations de  $\delta D$  de -80 à +150 ‰ et de -80 à +80 ‰ liées à une perte en eau de 0,25 %pds respectivement par diffusion de  $H^+$  et de  $H_2$ . Or, au sein de nos produits les mesures en  $\delta D$  présentent des valeurs homogènes de -38 ‰ (article en cours de préparation) mettant ainsi en évidence que les inclusions n'ont pas été affectées par ce processus de diffusion de  $H^+$  ou  $H_2$ .

Les teneurs en eau des inclusions peuvent se rééquilibrer avec le liquide magmatique par diffusion de  $OH^- / H_2O_{mol}$  à travers le cristal par l'intermédiaire de dislocations affectant le minéral (Massare et al., 2002). Ce processus de perte en eau a pu être observé au sein de nos produits au cours d'expériences à haute température menées à 1 atm en four Pyrox. En effet, ces expériences révèlent que, pour nos conditions analytiques, certaines inclusions peuvent se déshydrater partiellement ou totalement. Ce phénomène, non observé dans les inclusions naturelles de La Sommata, est lié aux conditions anhydres, associées aux conditions de faible pression (1 atm.) de l'environnement dans lesquelles ont été placés les cristaux d'olivine au cours des expérimentations. Cette perte en eau ne se fait pas de façon systématique (considérant la durée de nos expériences) et dépend de la position de l'inclusion dans le minéral (au cœur ou près du bord, près d'une fissure...). Nous avons montré qu'au sein des inclusions ayant subi ces expériences de chauffes, la composition variait en fonction de la dissolution de l'olivine aux parois. Cette dissolution observée, dont l'efficacité dépend de la teneur en eau que l'inclusion a conservé, est essentiellement due au fait que les

expériences ont été menées à des températures supérieures à celle de l'équilibre inclusion/liquide. Cette dissolution de l'olivine observée est en accord avec les expériences menées par Portnyagin et al. (2008) qui, dans son cas (menée à une température d'équilibre de 1140°C), est associée à un gain en eau de ces inclusions initialement pauvres en eau.

Dans les systèmes naturels, à une température d'équilibre inclusion/minéral, une perte en eau perturbera cet équilibre et pourra faciliter la croissance d'olivine aux parois de l'inclusion, appauvrissant ainsi sa teneur en MgO sans modifier les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ainsi, d'une façon générale, pour des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  constants, la variation de MgO dans les inclusions est corrélée avec le taux de cristallisation de l'olivine aux parois. Si ce taux de cristallisation ne présente pas de corrélation précise avec la teneur en eau dissoute dans l'inclusion, nous pouvons dire que l'appauvrissement en MgO de l'inclusion illustre une histoire classique de refroidissement pendant la remontée du magma (comme observée à La Sommata) (Fig. 5.19). En revanche, si ce pourcentage de cristallisation est corrélé négativement avec la concentration en eau dissoute dans l'inclusion, alors la variation de MgO observée pourra être représentative d'un processus de perte en eau.



**Fig. 5.19.** Variations de la concentration en eau mesurée dans les inclusions de La Sommata en fonction du taux de cristallisation d'olivine aux parois. Les points rouges représentent les inclusions naturelles. Les points noirs et les points blancs représentent des inclusions chauffées divisées en deux populations : une population présentant des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,40 et une présentant des rapports de 1,50.

Pour mieux étudier l'effet de la variation de la teneur en eau sur la composition des inclusions, nous avons considéré au sein de celles ayant subies des expériences de chauffe, deux populations de composition constante ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,40 et 1,50). Dans chacune de ces

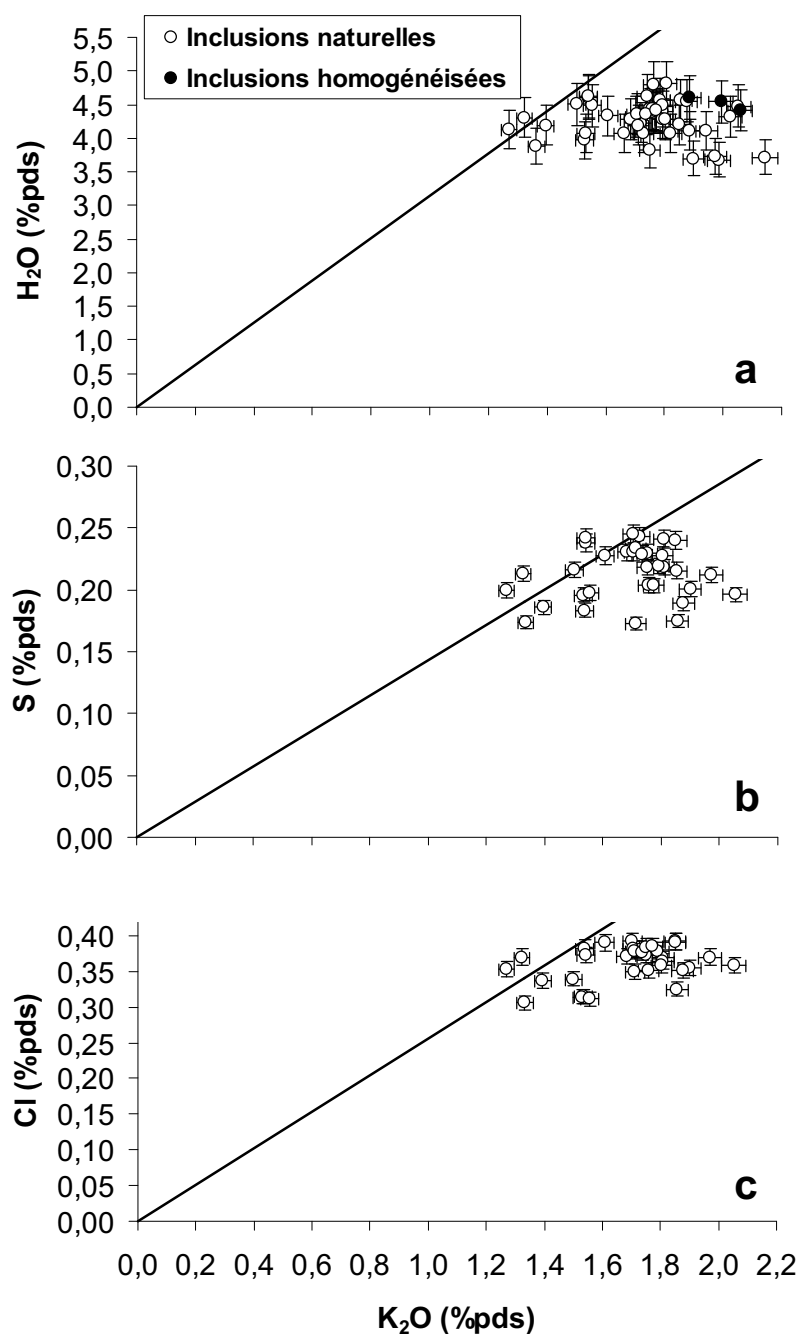
populations nous avons considéré l'inclusion la plus riche en eau comme étant en équilibre avec son minéral hôte. Nous avons alors calculé pour ces deux inclusions une valeur de  $K_D$  (Toplis, 2005). Nous avons ensuite déterminé au sein des autres inclusions des mêmes populations, le taux d'olivine à faire fondre pour atteindre les mêmes valeurs de  $K_D$ . Les valeurs ainsi obtenues nous ont alors permis de déterminer un taux de cristallisation de l'olivine en fonction de la concentration en eau dissoute dans les inclusions.

Nous avons ainsi pu observer qu'une diminution de la teneur en eau dissoute par un processus de diffusion pouvait être accompagnée d'une augmentation significative de la cristallisation d'olivine aux parois. Toutefois cette observation n'a pu être faite au sein des inclusions naturelles, malgré un taux de cristallisation variant entre 0 et 10%. Nous pouvons alors exclure l'hypothèse selon laquelle les inclusions de La Sommata auraient perdu leur eau suivant les processus de diffusion de  $H^+/H_2$  ou de  $OH^- / H_2O_{mol}$  à travers l'olivine hôte au cours de la remontée.

Le découplage des concentrations en  $H_2O$  et en  $K_2O$  pourrait également s'expliquer par une cristallisation de l'olivine dans des conditions de sursaturation en  $H_2O$  ( $P_{H_2O} > P_{CO_2+H_2O}$ ). Le liquide magmatique, initialement riche en eau, ne pourra alors pas incorporer d'avantage d'eau dans son réseau au cours de son évolution et le « surplus » sera alors exsolvé puis dégazé. Le décalage des concentrations en  $H_2O$  par rapport à la tendance d'évolution définie par la cristallisation fractionnée (Fig. 5.20a) semble cohérent avec cette hypothèse de dégazage.

Ce dégazage ne semble pas être tracé par le soufre, dont les variations de concentration sont corrélables avec une évolution par cristallisation fractionnée de P1 jusqu'à P2 (Fig. 5.20b). En revanche, la population d'inclusion P3 révèle des teneurs en soufre appauvries par rapport aux concentrations attendues par un processus de cristallisation fractionnée. Ceci peut donc signifier que cette population P3 a subi une perte en soufre par dégazage.





**Figure 5.20.** Variations des teneurs en a)  $H_2O$ , b)  $S$  et c)  $Cl$  en fonction de  $K_2O$  dans les inclusions par rapport à la tendance d'évolution par cristallisation fractionnée (droite). Cette tendance a été définie dans chaque graphe par une droite recoupant les valeurs de concentration moyennes définies par la population P1 ( $K_2O=1,33$  %pds ;  $H_2O=4,20$  %pds ;  $S=0,19$  %pds et  $Cl=0,34$  %pds) et passant par l'origine.

Les variations de concentration en chlore, contrairement au soufre, ne semblent pas reproduire cette évolution par cristallisation fractionnée mais présentent un décalage corrélable à celui observé par les concentrations en eau (Fig. 5.20c). En effet, les figures 5.20a et c montrent que l'eau et le chlore ont le même comportement en fonction de  $K_2O$ . Le soufre étant moins soluble que le chlore dans les liquides silicatés (e.g. Spilliaert et al., 2006 ; Baker, 2008), il a tendance à dégazer le premier au cours de la remontée. Or la tendance observée dans nos inclusions n'est pas compatible avec cet ordre de dégazage. De plus, Spilliaert et al.

(2006) ont démontré que, pour les compositions basaltiques de l'Etna, le soufre commençait à dégazer à une pression de 140 MPa et le chlore à une pression de 100 MPa. Donc, considérant la pression de saturation de 165 MPa calculée pour nos produits, nous ne devrions pas nous attendre à un dégazage du soufre ou du chlore pour de telles pressions.

L'incompatibilité de comportement observé dans les éléments volatils ( $H_2O$ , S, Cl) nous permet alors de rejeter les hypothèses d'une évolution par cristallisation fractionnée permettant de relier les compositions de la population P1 à la population P2 et celle d'un dégazage de l'eau à des pressions de sursaturation en eau.

On ne peut pas exclure totalement une rééquilibration de l'eau dans tout le système à  $4,3 \pm 0,5$  %pds (teneur moyenne de l'ensemble de la série d'inclusions), selon le mécanisme proposé par Portnyagin et al. (2008). Les olivines formant des cumulats (ad-cumulats) sur les parois du réservoir ont donc pu interagir avec des magmas ayant des teneurs en eau de  $\sim 4,3$  %pds, bien qu'aucune évidence minéralogique de ce processus n'ait été observée.

Cependant, nous avons exploré une autre hypothèse, celle de magmas primaires calciques variables par leur teneur en  $H_2O$ , S et Cl. Les inclusions des produits de La Sommata sont représentatives de liquides primaires calciques (Schiano et al., 2001), caractérisés par de fortes teneurs en CaO ( $>13$  %pds) et des rapports  $CaO/Al_2O_3$  élevés (de 1,0 à 1,8) (Schiano et al., 2000 ; Médard et al., 2004 ; 2006). Il a été démontré que ce type de liquide ne pouvait être produit par la simple fusion d'un manteau péridotitique ou lherzolitique (Baker et Stolper, 1994 ; Schiano et al., 2000 ; Schmidt et al., 2004) mais impliquerait la fusion d'un cumulat de pyroxénites à amphiboles (Schiano et al., 2000 ; Médard et al., 2004). Par ailleurs, Schiano et al. (2004) ont proposé que les magmas calciques de la Sommata pourraient résulter d'un mélange entre liquides primaires issus de la fusion d'un manteau péridotitique métasomatisé et de liquide calciques issus de la fusion de veines pyroxénitiques.

Un modèle alternatif pour expliquer la faible variation des teneurs en eau des magmas calciques de La Sommata à Vulcano, impliquerait donc, non pas le processus de cristallisation fractionnée mais l'arrivée de magmas primaires légèrement différents par leur teneur en éléments majeurs. Cette hypothèse rejoindrait celle formulée par Schiano et al. (2004) de proportions de mélange variables entre un liquide calcique et un liquide profond. L'absence de corrélation entre  $H_2O$  et Cl en fonction de  $K_2O$  pourrait indiquer que les inclusions ont préservé les caractéristiques initiales des magmas hérités de leur source et éventuellement des derniers équilibres entre le liquide et les veines/cumulats pyroxénitiques.

Cette hypothèse est aussi cohérente avec les valeurs de  $\delta D$  mesurées au sein des inclusions de La Sommata (Tab. 5.4). 10 analyses, réalisées sur 4 inclusions du niveau A de l'affleurement de la carrière (site 1), révèlent des valeurs  $\delta D$  homogènes de  $-34 \pm 6$  ‰. Cette valeur est également similaire celles obtenues au sein des inclusions réparties sur l'ensemble du dépôt. En effet, 19 analyses réalisées sur les inclusions vitreuses des niveaux A (4), D (2) et F (4) (article en cours de préparation) révèlent une valeur  $\delta D$  moyenne de  $-38 \pm 9$  ‰. Ces valeurs homogènes de  $\delta D$  sont, tout d'abord, cohérentes avec une faible variation de la concentration en eau sur l'ensemble des inclusions quelles que soient leurs compositions. De plus, elles semblent parfaitement tracer la signature de la source mantellique métasomatisée. En effet, Shaw et al. (2008) ont démontré qu'un manteau métasomatisé par des fluides issus de la déshydratation (92% des fluides) d'une croûte océanique plongeante ( $\delta D = -50$ ‰) produirait des liquides magmatiques avec des valeurs de  $\delta D$  de  $-34$ ‰.

## 5.9. Conclusion

Les olivines échantillonnées dans les produits de La Sommata présentent des inclusions vitreuses représentatives d'un liquide basaltique à basanitique présent au moment de leur piégeage. Les compositions de ces inclusions ne sont pas affectées par des processus de fractionnement d'éléments au niveau de la couche limite pendant la cristallisation de l'olivine. Ce phénomène, bien tracé par  $P_2O_5$ , peut éventuellement affecter les petites ou fines inclusions ( $< 50$   $\mu m$ ) mais pas de façon systématique et n'affecte pas les rapports  $CaO/Al_2O_3$ ,  $S/Cl$  et les concentrations en eau.

Ainsi les inclusions vitreuses des produits de La Sommata, piégées dans des olivines  $Fo_{90,5-88}$ , présentent des compositions sous-saturées en  $SiO_2$  (de 43,6 à 47,5 %pds) avec de faibles teneurs en  $K_2O$  (de 1,3 à 2,1 %pds) et de fortes concentrations en  $MgO$  (de 8,4 à 11,3 %pds) et  $CaO$  (de 13,0 à 15,3 %pds), ainsi que des rapports  $CaO/Al_2O_3$  élevés (de 1,13 à 1,57). Elles caractérisent également un liquide avec de fortes teneurs en éléments volatils,  $4,30 \pm 0,3$  %pds en  $H_2O$ , 1730 à 2460 ppm en S, 3060 à 3920 ppm en Cl. En revanche, ces inclusions se sont révélées très appauvries en  $CO_2$  (de 135 à 345 ppm).

Les inclusions vitreuses révèlent des compositions toutes plus primaires que les compositions des roches totales soulignant ainsi le déséquilibre chimique entre les olivines hôtes et leur liquide. Toutefois, les analyses en éléments traces révèlent un co-génétisme entre

ces deux produits et représentent une signature typique de liquide primaire issu de la fusion d'un manteau métasomatisé.

La pression de saturation ( $P_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ ) déterminée à 165 MPa au sein des inclusions homogénéisées, associée à la densité de la roche encaissante (2,5 ; Gioncada et al., 1998) nous ont permis de calculer une profondeur de piégeage d'environ 5 km. Ceci nous permet de dire que le liquide de La Sommata est remonté très rapidement et a cristallisé à une température de 1190°C ( $T_{\text{hom}}$ ) à l'intérieur d'un niveau de métapélites de l'arc Calabrien (Fig. 5.2b ; Peccerillo et al., 2006).

Les analyses réalisées sur ces produits nous permettent de penser que l'évolution définie au sein des produits de La Sommata n'est pas liée à un processus de cristallisation fractionnée. Ce processus a été rejeté suite à la non concordance des données géochimiques mesurées par rapport à celles calculées par le modèle MELTS, à l'incompatibilité du comportement des éléments volatils (S, Cl) et au découplage des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  définies par les inclusions.

Nous avons alors cherché à comprendre si ce découplage était le reflet d'un processus affectant la teneur initiale en eau dissoute dans les inclusions et donc sa représentativité. Nous avons ainsi montré que cela ne pouvait être lié ni à une perte par diffusion de  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_2$  à travers l'olivine hôte par contraste de  $f_{\text{H}_2}$ , ni par diffusion de  $\text{OH}^-$  à travers des dislocations. L'incompatibilité des comportements des éléments volatils ( $\text{H}_2\text{O}$ , S, Cl) montrent également que le liquide n'a pas pu perdre son eau par dégazage suite à une cristallisation des cristaux d'olivine pour des pressions de sursaturation en eau. Les hypothèses de perte en eau par diffusion à travers l'olivine hôte ou dans la bulle de retrait ont également pu être écartées, du fait de l'homogénéité des concentrations en eau des profils réalisés par micro-spectroscopie Raman.

Les expériences de chauffes menées en four vertical à 1 atm ont montré que les inclusions portées à des températures supérieures à celle de l'équilibre inclusions/minéral pouvaient perdre leur eau. Toutefois, dans nos conditions expérimentales, cette perte n'est pas systématique et peut dépendre de la position de l'inclusion dans le minéral. Bien que n'affectant pas la composition de l'olivine hôte, cette perte en eau modifie la composition des inclusions en facilitant la dissolution de l'olivine. En considérant un analogue naturel, à des conditions d'équilibre inclusion/minéral, une perte en eau perturbera cet équilibre et facilitera la croissance de l'olivine aux parois de l'inclusion. Ce processus de perte en eau pourra alors être tracé par une corrélation négative entre le taux de cristallisation de l'olivine et la teneur en eau dissoute dans les inclusions. Toutefois cette corrélation n'est pas visible

dans les produits de La Sommata et nous permet donc d'écarter définitivement l'hypothèse selon laquelle les inclusions auraient perdu de l'eau.

De précédentes études ont démontré que les liquides de La Sommata pouvaient être issus du mélange entre des liquides produits par la fusion partielle d'une source mantellique métasomatisée et des liquides issus de la fusion d'un cumulat pyroxénitique à amphiboles. Nous avons donc émis l'hypothèse que la variation de composition en éléments majeurs observée serait due aux différentes proportions de mélange entre ces liquides, sans affecter les teneurs en éléments traces. La faible variation des concentrations en eau des inclusions serait donc une caractéristique initiale des magmas hérités de leur source.

Toutefois nous ne pouvons écarter l'hypothèse selon laquelle l'eau de toute la série a pu se rééquilibrer avec un dernier liquide (représenté par la roche totale) hydraté à ~4,3 %pds. Malgré tout, la teneur en eau dissoute dans les inclusions semble bien représentative de la concentration du liquide présent lors de leur piégeage et trace une signature isotopique ( $\delta D$ ) typique de liquides générés en contexte d'arc.

# **Conclusions et perspectives**

Les résultats présentés dans ce mémoire ont permis de montrer le potentiel de la micro-spectroscopie Raman pour l'étude quantitative de l'eau dissoute dans les liquides silicatés de composition mafique. Ces analyses quantitatives ont pu être réalisées après une analyse fine des différents paramètres (composition, état d'oxydation, teneur en eau ...) pouvant affecter les procédures analytiques. Ces analyses constituent l'une des premières bases de données de concentrations en eau mesurées par spectroscopie Raman pour ce type de composition (basanitique).

En considérant, d'une part, les produits du cône de La Sommata (Vulcano) comme système expérimental et en appliquant, d'autre part, cette technique à l'analyse des inclusions vitreuses piégées dans les minéraux d'olivine, nous avons pu déterminer et tracer l'évolution de la teneur en eau dissoute dans un liquide primaire (basanitique) émis en contexte d'arc. Cette étude de l'eau, couplée à des analyses en éléments majeurs et volatils (CO<sub>2</sub>, S, Cl), a alors permis de proposer une interprétation des variations géochimiques observées au sein de ces produits.

Les deux lignes directrices de ce travail ont donc été :

- le développement de la spectroscopie Raman pour l'analyse d'inclusions vitreuses de composition mafique ;
- L'application de cette technique pour l'étude du comportement de l'eau dans les liquides primaires calciques de La Sommata émis en contexte d'arc.

## Développement de la Spectroscopie Raman

Les effets respectifs de la composition chimique, de l'état d'oxydation, de la densité et de la teneur en eau des échantillons sur la topologie des spectres Raman ont été étudiés. L'influence de ces différents paramètres sur les procédures analytiques, basées sur l'intensité absolue (calibration externe) ou normalisée (calibration interne) de la bande de l'eau (~3550 cm<sup>-1</sup>), a été analysée sur une large gamme de compositions (de rhyolites à basanites).

Nous avons observé que la mesure de l'intensité absolue de la bande de l'eau (I<sub>H<sub>2</sub>O</sub>T) est directement liée, par une relation complexe, à la densité et aux propriétés optiques des échantillons analysés. Il n'a donc pas été possible d'établir de modèle permettant de prédire cette influence sur une large gamme de composition. Toutefois, nous avons démontré que sur

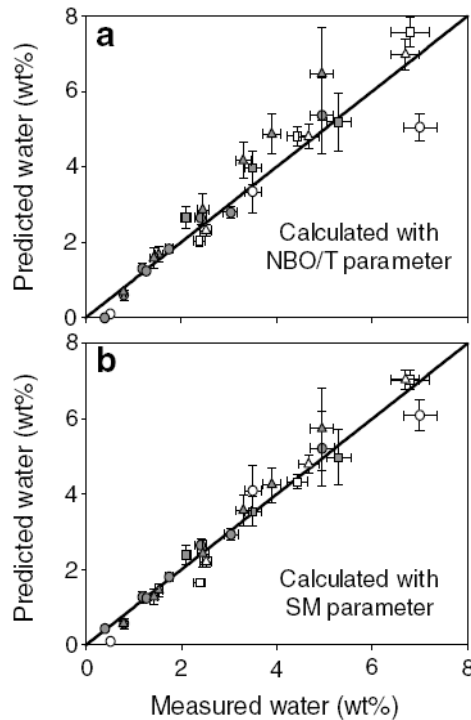
une gamme de composition réduite, cet effet peut être corrigé en utilisant des verres standards de composition voisine de celle des échantillons à analyser.

La mesure de l'intensité de la bande de l'eau normalisée aux bandes principales du réseau silicaté (LF et HF) dépend, quant à elle, fortement de la composition chimique et de la teneur en eau dissoute dans les liquides silicatés. Si l'influence de l'état d'oxydation est importante pour des compositions évoluées (e.g. rhyolite), elle devient négligeable pour des compositions mafiques (e.g. basalte). Ces effets ont pu être contraints par l'étude de la variation du rapport d'intensité des bandes LF et HF en fonction de paramètres structuraux (NBO/T et SM) et ont été modélisés sous la forme :

$$C_{H_2O} = \frac{(TOT_N) \times (I_{H_2O/N})}{k} \quad (6.1)$$

où  $C_{H_2O}$  représente la concentration en eau totale dissoute dans l'échantillon (%pds),  $TOT_N$  est la valeur du rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  calculée en fonction des paramètres structuraux (NBO/T et SM),  $I_{H_2O/N}$  correspond à la mesure  $I_{H_2O}$  normalisée au rapport  $I_{LF} / I_{HF}$  mesuré au sein des échantillons et  $k$  est la pente de variation de  $I_{H_2O}$  en fonction de la concentration en eau.

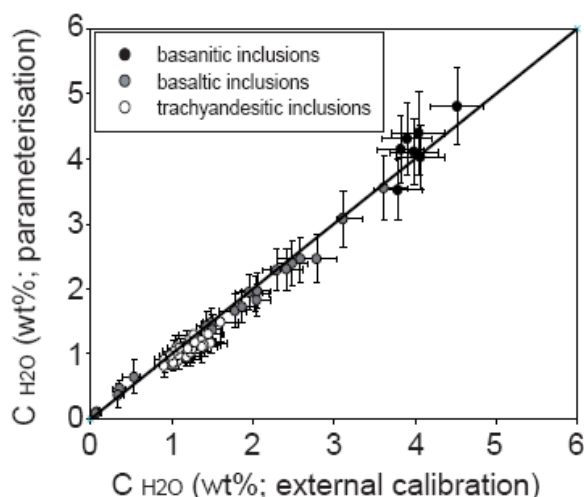
La bonne corrélation obtenue entre les teneurs en eau mesurées par KFT et calculées par ce (Fig. 6.1) valide ainsi le caractère prédictif du modèle concernant les différents effets affectant la polymérisation des liquides silicatés.



**Figure 6.1.** Comparaison des teneurs en eau des verres standards mesurées par KFT aux teneurs calculées par le modèle de paramétrisation en fonction des paramètres structuraux a) NBO/T et b) SM pour un gamme de compositions variant depuis des rhyolites jusqu'à des basanites.



Nous avons ensuite appliqué ces deux procédures (calibration externe et paramétrisation) sur trois séries d'inclusions naturelles de composition trachy-andésitique (Tanna, Vanuatu), basaltique (Stromboli, Arc Eolien) et basanitique (La Sommata, Vulcano, Arc Eolien). Nous avons obtenu, pour les deux procédures, des teneurs en eau similaires, bien que l'effet de composition soit corrigé de façon différente (Fig. 6.2).

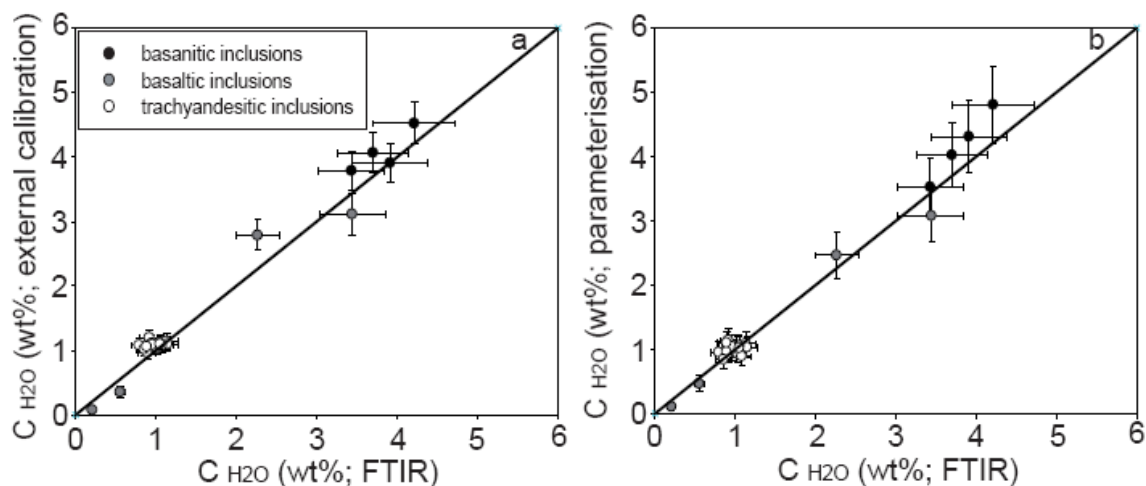


**Figure 6.2.** Comparaison des concentrations en eau des inclusions vitreuses trachy-andésitiques, basaltiques et basanitiques mesurées par spectroscopie Raman suivant les procédures de calibration externe et de paramétrisation.

Nous avons soumis ces deux méthodes à une étude comparative avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse de l'eau par FTIR nécessite de connaître la valeur du coefficient d'absorptivité ( $\epsilon_{3550}$ ) qui varie en fonction de la composition. Nous avons déterminé expérimentalement la valeur de ce coefficient pour une composition basaltique (Etna) et, pour la première fois, pour une composition basanitique (La Sommata). La valeur mesurée pour l'Etna de  $63 \pm 0,8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  est cohérente avec les valeurs reportées dans la littérature pour les compositions basaltiques. En revanche, le coefficient mesuré pour les compositions basanitiques de La Sommata révèle une valeur de  $44 \pm 0,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  inférieure à la valeur couramment utilisée pour les compositions mafiques et supposée constante. Cette valeur, déterminée pour la première fois dans des compositions aussi dépolymérisées, est cohérente avec une diminution globale de ce coefficient avec la dépolymérisation des verres.

La cohérence des teneurs en eau dissoute obtenue par FTIR et spectroscopie Raman pour les 3 séries de d'inclusions naturelles précédentes valide non seulement la capacité de la spectroscopie Raman à déterminer de façon précise la teneur en eau dissoute dans les

inclusions vitreuses de composition intermédiaire à mafique, mais prouve également que pour chaque méthode, l'effet de matrice affectant les procédures a été correctement pris en compte et corrigé.



**Figure 6.3.** Comparaison des concentrations en eau dans les inclusions vitreuses trachyandésitiques, basaltiques et basanitiques mesurées par FTIR et par spectroscopie Raman suivant les procédures a) de calibration externe et b) de paramétrisation.

### Etude du comportement de l'eau dans le système de La Sommata.

Les développements de la spectroscopie Raman ont permis de tracer finement les variations des teneurs en eau dans les inclusions de La Sommata à l'état naturel ou soumises à des expérimentations haute température. Ces inclusions, piégées dans les olivines de la Sommata ont des teneurs en eau élevées comprises entre 3,7 et 4,8 %pds sans relation précise avec leur concentration en  $K_2O$ .

Les expériences de chauffe de 2 h à 1250 et 1275°C sous 1 atmosphère ont démontré une perte en eau effective des inclusions qui varie avec la position de l'inclusion dans le minéral. Ce phénomène se traduit clairement par un changement de l'équilibre inclusion/minéral et par des variations de compositions chimiques. Celles-ci sont bien identifiées au sein des inclusions chauffées mais n'ont pas été observées dans les inclusions naturelles.

Les mesures de teneurs en eau ont été couplées à une étude fine de la composition (éléments majeurs et volatils dissous  $CO_2$ , S, Cl) des inclusions et de leurs olivines hôtes à

l'état naturel, ainsi qu'aux données en éléments traces obtenues sur roche totale ou issues de la littérature. Ceci a permis d'émettre l'hypothèse que la variation de composition observée au sein des inclusions vitreuses des produits de La Sommata ne serait pas issue d'un processus de cristallisation fractionnée mais serait représentative de différents liquides primaires calciques. Ceci serait en accord avec l'étude de Schiano et al. (2004) qui propose que ces liquides calciques résulteraient d'un mélange de différentes proportions entre un liquide profond issu de la fusion du manteau par métasomatisme et un liquide issu de la fusion d'un complexe cumulatif de pyroxénite à amphibole. La faible variation des teneurs en eau des inclusions de La Sommata serait ainsi une caractéristique initiale héritée des magmas source dont les mesures de  $\delta D$  semblent tracer la signature.

## **Perspectives**

D'un point de vue analytique, il pourrait être intéressant de coupler un spectroscope Raman à une platine chauffante de type Vernadsky. Un tel montage permettrait une étude in-situ quantitative ou semi-quantitative du comportement de l'eau dans les liquides silicatés à haute température.

D'un point de vue géochimique, des analyses isotopiques pour la détermination des valeurs de  $\delta D$  devraient être réalisées de façon plus systématique. Couplées à des mesures de teneurs en eau, nous aurions alors une meilleure représentativité du comportement de l'eau dans les liquides calciques. De nouvelles expérimentations à haute température pourraient également être menées à des températures proches de l'équilibre inclusions/minéral afin de pouvoir étudier le comportement de l'eau dans des conditions se rapprochant de celles des systèmes naturels.

# Liste des figures

## Chapitre 1. Introduction générale

**Figure 1.1.** Effet de la teneur en eau sur le taux de fusion de 3 liquides riches en MgO (10, 12,5 et 14 %pds) à 11 kbar, 1235°C et 16 kbar, 1185°C (Pichavant et al., 2002) ..... 16

**Figure 1.2.** Photographies d'une population a) d'inclusions vitreuses primaires avec une bulle de retrait et b) d'inclusions secondaires piégées dans un minéral (Schiano, 2003) ..... 19

**Figure 1.3.** Photographies d'inclusions ayant subi une cristallisation de minéraux fils post piégeage (Schiano, 2003) ..... 20

## Chapitre 2. Techniques expérimentales et analytiques

**Figure 2.1.** a) Photographie et b) schéma explicatif relativement détaillé de l'autoclave à chauffage intern de l'ISTO (modifié de Champallier, 2005) ..... 29

**Figure 2.2.** Représentation schématique d'une platine chauffante de type Vernadsky..... 31

**Figure 2.3.** Schéma simplifié du montage de titration Karl-Fisher issu de Poussineau, 2005 ..... 32

**Figure 2.4.** Photographie au microscope optique d'une même inclusion à différentes étapes du polissage. .... 35

**Figure 2.5.** Schémas illustrant les vibrations provoquées par le rayonnement infrarouge sur la molécule d'eau dissoute dans le verre silicaté (Ihinger, 1994) ..... 38

<b>Figure 2.6.</b> Graphique représentant un spectre d'analyse réalisé par FTIR dans une gamme de nombre d'onde allant de 500 à 6000 $\text{cm}^{-1}$ (King et al., 2002).....	39
<b>Figure 2.7.</b> Schéma illustrant les principes des mesures par spectrométrie infrarouge (Bureau, 1996).....	41
<b>Figure 2.8.</b> Evolution de l'énergie de vibration d'une liaison moléculaire stimulée par un Laser .....	43
<b>Figure 2.9.</b> Principales raies obtenues par diffusion élastique et inélastique des photons incidents à travers l'échantillon.....	43
<b>Figure 2.10.</b> Spectre typique d'un verre silicaté hydraté (Mercier et al., 2009).....	44

### **Chapitre 3. Influence de la polymérisation et de l'état d'oxydation dans des verres alumino-silicatés sur l'analyse par microscopie Raman de l'eau dissoute**

<b>Figure 3.1.</b> a) Etude des variations de pente des calibrations externes et interne en fonction de la composition .....	51
<b>Figure 3.2.</b> Variations des rapports ILF / IHF mesurés en fonction du degré de polymérisation, de l'état d'oxydation et de la teneur en eau des verres silicatés.....	53
<b>Figure 3.3.</b> Comparaison entre les teneurs en eau des verres standards mesurées par KFT et calculées suivant la paramétrisation.....	54
<b>Figure 3.4.</b> a) Méthodes de calibrations pour la détermination de l'état d'oxydation des verres basées sur la variation de l'aire des bandes issues de la déconvolution de HF.....	56

**Figure 3.5.** a) Méthodes de calibration basées sur la variation du nombre d'onde à l'intensité maximale de la bande HF et celle du rapport ILF / IHF pour la détermination du degré d'oxydation des verres ..... 57

### **Figures de l'article publié à *Geochimica and Cosmochimica Acta* (2009)**

**Fig. 1.** (a) Typical uncorrected and unpolarised Raman spectrum of highly depolymerised and hydrated basanitic glass (b) Influence of glass absorptivity and focusing depth of the laser beam on the height of the  $H_2O_T$  band

**Fig. 2.** Uncorrected Raman spectra of (a) Newberry rhyolite, (b) Montserrat andesite, (c) Stromboli reduced basalt ( $Fe^{3+}/Fe^T = 0.05$ ) and (d) Sommata basanite corrected by different types of baseline

**Fig. 3.** (a) Raman spectra of dry glass samples with decreasing transparency from rhyolite to basanite. Comparison between uncorrected Raman spectra with the appropriate baseline correction for (b) a metaluminous rhyolite glass and (c) a basanitic Sommata glass

**Fig. 4.** Variation in the height of the  $H_2O_T$  band normalised to the height of a reference band (RB) with variable sensitivity (m) to the dissolved water content as defined by Eq. (3)

**Fig. 5.** Effects of chemical composition, iron oxidation state and water content on unpolarised Raman spectra topology of anhydrous and hydrous glasses after subtraction of the cubic B baseline

**Fig. 6.** Measured variation of height and area ratios of the two main silicate network band, as a function of glass polymerisation natural glasses. Comparison with the calculated values by parameterisation

**Fig. 7.** Influence of basic and Long-correction treatment on slopes variations of internal calibration lines

**Fig. 8.** External and internal calibrations for Raman water analysis on the basis of the absolute measurements of height and area of the main Raman bands

**Fig. 9.** Evolution of slopes of HF calibration lines based on the normalised areas of  $\text{AH}_2\text{O}$  ( $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ ) and HF band ( $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ ) vs. NBO/T (a) and SM (b) parameters

**Fig. 10.** Comparison between the dissolved water concentrations calculated through our general Eq. (5) and measured on bulk glass fragments using KFT, as a function of NBO/T (a) and SM (b)

## **Chapitre 4. Analyse de l'eau par spectroscopie vibrationnelle (FTIR, Raman) dans des verres et inclusions vitreuses de composition intermédiaire à mafique**

**Figure 4.1.** Calibration externe pour la détermination de l'eau basée la mesure de l'intensité absolue  $I_{\text{H}_2\text{O}_T}$  au sein de 6 compositions différentes ..... 83

**Figure 4.2.** Comparaison des concentrations en eau dans les inclusions vitreuses mesurées par spectroscopie Raman suivant les procédures de calibration externe et de paramétrisation 83

**Figure 4.3.** Variation du coefficient d'absorptivité molaire en fonction du degré de polymérisation représenté par le paramètre structural NBO/T ..... 84

**Figure 4.4.** Comparaison des concentrations en eau mesurée dans les inclusions par FTIR et par spectroscopie Raman..... 85

### **Figures de l'article soumis à *Geochimica and Cosmochimica Acta* (2009)**

**Figure 1.** (a) Regression plot of absorbance / thickness ratio vs.  $C_{\text{H}_2\text{O}}\rho/M_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) for basaltic and basanitic glasses from, respectively, Etna and Vulcano (La Sommata)..... 97

**Figure 2.** Variation of infrared molar absorptivity coefficient ( $\epsilon_{3550}$ ) with glass polymerisation (NBO/T<sub>dry</sub>)..... 98

**Figure 3.** (a) External calibration for Raman water analysis on the basis of the absolute measurements of intensity  $I_{H_2O}$  for six different chemical compositions. Evolution of the slope of the calibration lines as a function of (b) the glass dry calculated density and (c) glass reflectance. (d) Shape of the  $H_2O_T$  Raman band for an approximately constant water content (around 3 wt%). 102

**Figure 4.** Measured variation of the intensity ratio of the two main Raman bands related to vibration of the glass network (LF, Low Frequency; HF, High frequency), as a function of glass polymerisation expressed as NBO/T (a) and SM (b) in natural anhydrous and hydrous glasses. 107

**Figure 5.** Comparative micro-Raman analysis of water in natural olivine-hosted melt inclusions using external and internal parameterisation procedures 108

**Figure 6.** Comparison between water analyses in natural mafic melt inclusions by micro-FTIR and micro-Raman spectroscopy using (a) external and (b) internal parameterisation procedures 111

## Chapitre 5. Teneur et comportement de l'eau dans les liquides primaires tracés par les inclusions vitreuses : le système de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien)

**Figure 5.1.** Carte schématique des îles et des seamounts de l'Arc Eolien (Peccerillo et al., 2004). 123

**Figure 5.2.** a) Carte simplifiée de l'île de Vulcano représentant les principaux dépôts et centres éruptifs de l'île, une chronologie des dépôts ainsi que la distribution de leur composition dans un diagramme TAS (Peccerillo et al., 2006). 125

**Figure 5.3.** Extrait de la carte géologique de l'île de Vulcano (De Astis et al., 2006) focalisé sur le cône de La Sommata 127



<b>Figure 5.4.</b> a) Affleurement de scorie de La Sommata de la carrière.....	128
<b>Figure 5.5.</b> Parties gauche (a) et droite (b) de l’affleurement de scorie de La Sommata du chenal d’écoulement.....	130
<b>Figure 5.6.</b> Photographies de lames minces de morceaux de lave de La Sommata réalisées sous microscope optique .....	150
<b>Figure 5.7.</b> a) Représentation des analyse de roches totales des deux affleurements échantillonnés et des inclusions vitreuses de la carrière dans un diagramme (TAS).....	151
<b>Figure 5.8.</b> a) Variation de la composition des olivines des produits de La Sommata; b) Exemple de variation de composition au sein même d’une olivine.....	153
<b>Figure 5.9.</b> Photographies d’inclusions piégées dans les olivines de produits de La Sommata réalisées en Lumière transmise sous microscope optique.....	154
<b>Figure 5.10.</b> Exemples de variations de concentrations en éléments majeurs non corrigées au sein des inclusions piégées dans les olivines de La Sommata .....	155
<b>Figure 5.11.</b> Variations du pourcentage de cristallisation post-piégeage d’olivine dans l’inclusion en fonction de leur taille.....	156
<b>Figure 5.12.</b> Variation des rapports a) $P_2O_5/K_2O$ , b) $CaO/Al_2O_3$ , c) $S/Cl$ et de d) la concentration en eau des inclusions vitreuses en fonction de leur taille.....	158
<b>Figure 5.13.</b> Variations de a) la teneur en $MgO$ et b) du rapport $CaO/Al_2O_3$ en fonction de la teneur en $K_2O$ des inclusions de La Sommata et des roches totales de la carrière (site 1) et du chenal (site 2). c) répartition des compositions d’inclusion par leur teneur en $K_2O$ . d) Variations de la composition de cristaux d’olivines en fonction du rapport $CaO/Al_2O_3$ de leurs inclusions piégées.....	160

**Figure 5.14.** a) Variations de concentration en eau sur l'ensemble des inclusions naturelles et homogénéisées en fonction de leurs teneurs en  $K_2O$ . Profil de concentration b) en eau et c) en  $MgO$  mesuré dans les inclusions naturelles et homogénéisées ..... 162

**Figure 5.15.** Variations de la teneur en eau dissoute dans les inclusions des olivines chauffées et des inclusions homogénéisées en fonction de a) la taille des inclusions, b) de leurs rapports  $CaO/Al_2O_3$  et de leurs teneurs en c)  $MgO$  et d)  $K_2O$ .. ..... 164

**Figure 5.16.** Variation de composition des olivines chauffées le long de profil réalisés depuis l'inclusion piégée jusqu'au bord du cristal. .... 165

**Figure 5.17.** Variations des concentrations en a)  $CO_2$ , b) S et c) Cl des inclusions naturelles en fonction de leur teneur en  $K_2O$ . .... 167

**Figure 5.18.** a) Comparaison de l'évolution du rapport  $CaO/Al_2O_3$  en fonction de la teneur en  $K_2O$  définie par les inclusions vitreuses et les roches totales de la carrière (site 1) et du chenal (site 2) avec celle modélisée par Melts (courbe). b) Comparaison des analyses d'éléments traces réalisées sur les roches totales de la carrière avec celles réalisées sur les inclusions vitreuses des olivines de La Sommata (Gioncada et al., 1998; Schiano et al., 2001)..... 169

**Fig. 5.19.** Variations de la concentration en eau mesurée dans les inclusions de La Sommata en fonction du taux de cristallisation d'olivine aux parois..... 172

**Figure 5.20.** Variations des teneurs en a)  $H_2O$ , b) S et c) Cl en fonction de  $K_2O$  dans les inclusions par rapport à la tendance d'évolution par cristallisation fractionnée ..... 174

## **Conclusions et perspectives**

**Figure 6.1.** Comparaison des teneurs en eau des verres standards mesurées par KFT et calculées par le modèle de paramétrisation en fonction des paramètres structuraux a) NBO/T et b) SM.....181

**Figure 6.2.** Comparaison des concentrations en eau des inclusions vitreuses trachy-andésitique, basaltique et basanitique mesurées par spectroscopie Raman suivant les procédures de calibration externe et de paramétrisation. .... 182

**Figure 6.3.** Comparaison des concentrations en eau dans les inclusions vitreuses trachy-andésitiques, basaltiques et basanitiques mesurées par FTIR et par spectroscopie Raman suivant les procédures a) de calibration externe et b) de paramétrisation..... 183

# Liste des tableaux

## Chapitre 2. Techniques expérimentales et analytiques

**Tableau 2.1.** Compositions des standards utilisés pour les analyses de microsonde électronique en éléments majeurs ..... 37

**Tableau 2.2.** Composition des standards utilisés pour les analyses de microsonde nucléaire ..... 47

## Chapitre 3. Influence de la polymérisation et de l'état d'oxydation dans des verres alumino-silicatés sur l'analyse par microscopie Raman de l'eau dissoute

**Table 1a.** Compositions (EPMA), synthesis conditions and height ratios of measured Raman bands related to vibration of alumino-silicate network (LF, HF) for anhydrous glasses

**Table 1b.** Compositions, iron oxidation states, synthesis conditions and intensity ratios of measured Raman bands related to vibration of alumino silicate network (LF; HF) for anhydrous basaltic glasses with variable iron oxidation state

**Table 1c.** Compositions (EPMA), water contents (KFT), synthesis conditions and intensity ratios of measured Raman bands related to vibration of alumino silicate network (LF; HF) for hydrous glasses

**Table 2.** Total water contents, absolute and relative intensities of main bands ( $H_2O_T$ , LF, HF) measured by Raman spectroscopy in natural hydrous glasses

**Table 3.** Adjustable parameter values of the ILF/IHF modelling as a function of structural parameters

## **Chapitre 4. Analyse de l'eau par spectroscopie vibrationnelle (FTIR, Raman) dans des verres et inclusions vitreuses de composition intermédiaire à mafique**

**Table 1:** Melt inclusions composition and water content..... 95

**Table 2:** Beer-Lambert law parameter values ..... 96

**Table 3:** Micro-Raman external procedure data and some glasses parameters (structural parameter, density and reflectance)..... 101

**Table 4:** Micro-Raman spectroscopy data on glass standards and their structural parameters values (NBO/T, SM) ..... 105

**Table 5:** Adjustable parameters of the equation describing  $I_{LF}/I_{HF}$  variations in function of glass polymerisation degree as expressed by NBO/T ..... 110

## **Chapitre 5. Teneur et comportement de l'eau dans les liquides primaires tracés par les inclusions vitreuses : le système de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien)**

**Tableau 5.1a.** Analyses en éléments majeurs des roches totales, niveaux par niveaux, sur les deux principaux affleurements répertoriés. Analyses réalisées au Laboratoire Magmas & Volcans de Clermont Ferrand ..... 132

**Tableau 5.1b.** Analyses en éléments majeurs et traces des roches totales des niveaux A, D et F du premier dépôt. Analyses réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy..... 133

**Tableau 5.2.** Analyses en éléments majeurs et volatils des inclusions vitreuses, corrigées de la cristallisation post piégeage et de leur minéral hôte ..... 135

(1) Population d'inclusions piégées dans les olivines magnésiennes ( $Fo > 89,5$ ) .	135
(2) Population d'inclusions piégées dans les olivines évoluées ( $Fo < 89,5$ ) .....	139
(3) Population d'inclusions affectées par des problèmes de diffusion .....	141
<b>Tableau 5.3.</b> Composition des standards basaltiques EtIII .....	143
<b>Tableau 5.4.</b> Analyses des éléments majeurs et en volatils des inclusions vitreuses et de leur olivine hôte sélectionnées pour les mesures de D/H .....	144
<b>Tableau 5.5.</b> Analyses des inclusions homogénéisées et de leur minéral hôte .....	146
<b>Tableau 5.6.</b> Analyses en éléments majeurs des inclusions chauffées à 1 atmosphère et de leurs olivines hôtes .....	147



# **Annexes**



## **Annexe 1.**

**Article publié à Chemical Geology (Di Muro et al. 2009) :** Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses : Application to peralkaline rhyolites and basalts.



# Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: Application to peralkaline rhyolites and basalts

Andrea Di Muro<sup>a,\*</sup>, Nicole Métrich<sup>b</sup>, Maxime Mercier<sup>b</sup>, Daniele Giordano<sup>c</sup>,  
Dominique Massare<sup>b</sup>, Gilles Montagnac<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire PMMP, UMR 7160 Pétrologie-Minéralogie, Université Paris VI, 4, Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> Laboratoire Pierre Süe CNRS-CEA, CE-Saclay, 91191, Gif sur Yvette, France

<sup>c</sup> Dipartimento di Scienze Geologiche, Università di Roma Tre, L.go San Leonardo Murialdo, 1, 00146 Rome, Italy

<sup>d</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure, 46 allée d'Italie, 69364, Lyon, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Accepted 22 August 2008

### Keywords:

Iron  
Redox  
Raman  
Glasses  
Pantellerite  
Basalt

## ABSTRACT

The position, scaled intensity and topology of the Raman stretching envelope at  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  (HF) have been established in complex anhydrous glasses having variable  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios and contrasting compositions of peralkaline rhyolite (pantellerite;  $\text{FeO}$ : 7.8 wt.%), iron-poor and iron-rich basalts ( $\text{FeO}$ : 7.6 and 10.1 wt.%). Sensitivity of glass structure to iron redox decreases with increasing glass basicity. Raman spectra of pantellerite glasses ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 0.04–0.97) evidence the sharp increase of a band at  $\sim 970\text{ cm}^{-1}$  with the progressive entry of 4-fold  $\text{Fe}^{3+}$  in alkali-bonded  $\text{Q}^3$  units. The spectral evolution of basalts with increasing iron oxidation ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 0.05–0.87) is more subtle and is likely determined by formation of less polymerized units. The moderate to low influence of redox state changes on the structure of natural basalt glass, compared with the high sensitivity of their synthetic analogues, can be attributed to strong competition between network-forming cations (Al, Fe) in the absence of an excess of alkalis. We demonstrate that Raman calibration against reference glasses allows precise determination of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio but is highly composition dependent. As a consequence of the variable link existing between  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  and glass polymerization, specific calibration procedures based on deconvolution, shift or intensity of HF band are required for compositions with high (acid glasses), moderate or poor (basic glasses) sensitivity to iron redox changes, respectively.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Iron is the most abundant reservoir of redox couple in natural magmas. The ferric–ferrous ratio of magmas depends on their composition, volatile content, temperature and oxygen fugacity (e.g., Johnston, 1964; 1965; Sack et al., 1980; Kilinc et al., 1983; Kress and Carmichael, 1991; Moore et al., 1995; Burkhard, 2000; Gaillard et al., 2001; Ottonello et al., 2001; Moretti, 2005; Wilke et al., 2006). Iron oxidation state is thus regarded as a probe of the oxygen fugacity and of the redox conditions existing in the magma (e.g., Christie et al., 1986; Carmichael and Ghiorso, 1986; Ottonello et al., 2001; Bezos and Humler, 2005). The relative proportion between the ferric and ferrous species is strongly linked to the melt polymerization and affects melt properties as density and viscosity (e.g., Dingwell and Brearley, 1988; Dingwell et al., 1988; Lange and Carmichael, 1990; Dingwell and Virgo, 1987, 1988; Bouhifd et al., 2004). It is well known that the redox state of magma affects the solubility and degassing path of volatile elements but its evolution along decompression (magma ascent) is

still a matter of debate (e.g., Moretti and Papale, 2004; Burgisser and Scaillet, 2007). In addition, it can drastically change during magma mixing events (Wallace, 2001, for a review). Studying the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio is particularly relevant in water-bearing samples and glasses/melts representative of variable steps of magma decompression in volcanic systems.

Classically, the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of natural quenched melts is assessed by wet chemistry or Mossbauer spectroscopy on bulk samples (e.g., Bezos and Humler, 2005; Jayasuriya et al., 2004). At the micro-scale, electron microprobe analyses have been proved to be reliable for determining the redox state of Fe in minerals and dry iron-rich glasses (Fialin et al., 2001). Accurate analysis at local scale can be performed by X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy at the Fe-edge, using the pre-edge features of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  located on the tail of the main absorption edge in XANES spectra (Wilke et al., 2002, 2005; Galois et al., 2001; Bonnin-Mosbah et al., 2002; Berry et al., 2003; Magnien et al., 2004). However, the relative intensity of the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  pre-edge features is dependent of the site geometry and cooling rate (Dyar et al., 1987; Wilke et al., 2002, 2006; Métrich et al., 2006).

We explore here the possibility of retrieving information on the Fe redox state in complex natural alumino-silicate glasses by micro-Raman spectroscopy. Potentially, micro-Raman spectroscopy is the

\* Corresponding author. Current address: Laboratoire GSV, IPGP and ISTEP (Paris VI), 4, Place Jussieu, 75005 Paris, France.

E-mail address: [dimuro@ipgp.jussieu.fr](mailto:dimuro@ipgp.jussieu.fr) (A. Di Muro).

suitable method for a fast and detailed characterization of complex natural samples because of its easy sample preparation and small analytical spot (1–2  $\mu\text{m}$ ) and can be applied to the quantitative study of both hydrous and dry glasses (Di Muro et al., 2006a,b).

Unfortunately, quantitative micro-Raman procedures are often affected by strong matrix effects (i.e. composition dependence) (i.e., Di Muro et al., 2006a,b; Behrens et al., 2006; Mercier et al., in press) that determine their analytical accuracy. Band intensity and topology in Raman spectra of aluminosilicate glasses are known to correlate with their polymerization extent and thus with their number non-bridging oxygen ( $\text{O}^-$ ). The ratio between the two main Raman envelopes at low (LF  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ) and high (HF  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) frequencies progressively increases with declining NBO/T in both synthetic (Furukawa et al., 1981; Wang et al., 1995) and natural (Di Muro et al., 2006b; Mercier et al., in press) supercooled liquids. On the other side, the Raman spectra of silica, aluminosilicate and iron-silicate glasses yield information about the covalently bonded structural units in terms of  $Q^n$  species, where  $n$  indicates the number of bridging oxygen. Information about the network modifying or charge balancing cations are indirectly derived from highly localized Raman bands of  $Q^n$  species in the HF region (e.g., Bell et al., 1970; Bell and Dean, 1972). Raman spectroscopy is thus a potential probe of iron oxidation state, whenever changes in  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  induce appreciable variations in the glass structure and notably in its NBO/T ratio (Wang et al., 1995; Magnien et al., 2006).

In the present work, the sensitivity of topology, position and intensity of the main Raman bands to variation of the iron redox state has been investigated in three sets of dry iron-rich glasses ( $\text{FeO}_T$ : 7.6–10.1 wt.%) of peralkaline rhyolite (pantellerite) and basaltic composition. Calibration procedures of Raman spectra established on these reference glasses were tested on three natural glasses previously analyzed for their  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio.

The adopted strategy allows identifying the suitable analytical procedures and data treatment for determination of iron redox state in natural glasses and highlights the composition dependence of micro-Raman calibrations. This work represents a first step of our knowledge of the iron redox state in natural glasses as retrieved by Raman spectroscopy.

## 2. Methodology

### 2.1. Samples description and characterization

Raman spectra were acquired on three sets of anhydrous reference glasses synthesized for having variable  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios. The starting

materials are: an iron-rich ( $\text{FeO}_T$ : 7.8 wt.%,  $\text{Al}/\text{Fe}_T$ : 1.5) peralkaline rhyolite from Pantelleria (NBO/T: 0.05–0.26), a relatively iron-poor ( $\text{FeO}_T$ : 7.1–8.0 wt.%) basalt from Stromboli (NBO/T: 0.35–0.53;  $\text{Al}/\text{Fe}_T$ : 3.3) and an iron-rich ( $\text{FeO}_T$ : 9.7–10.5 wt.%) basalt from Etna (NBO/T: 0.43–0.59;  $\text{Al}/\text{Fe}_T$ : 2.5). These glasses were analyzed for ferric (by atomic absorption) and ferrous (by volumetric titration) iron using classical wet chemistry on bulk fragments, and studied by micro X-ray absorption near edge structure ( $\mu\text{XANES}$ ) at the Fe K-edge (Bonnin-Mosbah et al., 2002; Métrich et al., 2006). The  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios range from 0.04 to 0.93 for pantellerite, from 0.05 to 0.88 for Stromboli basalt and from 0.01 to 0.48 for Etna basalt (Table 1).

In order to test our procedures for data acquisition and treatment, we acquired Raman spectra on a natural pantellerite obsidian (PG1-nat) and a re-melted basalt (ET-GD) previously studied by  $\mu\text{XANES}$  (Métrich et al., 2006) and Mössbauer (Giordano and Dingwell, 2003), respectively. Finally, we assessed the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_T$  ratios of a degassed glassy groundmass in a pumice (ST82c) representative of the closed-system eruption of the volatile-rich magma that sustains the paroxysmal events at Stromboli (Métrich et al., 2001) (Table 1).

$\text{Al}/\text{Fe}_T$  molar ratios of pantellerite and Etna glasses are constant, but that of Al-rich Stromboli basalt decreases of a maximum of 18% with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (Stromboli) in the studied redox range (Table 1). Pantellerite and Etna reference glasses have  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content exceeding of  $\sim 1$  wt.% that of the corresponding natural samples (PG1-nat; ET-GD; Table 1). Slight Al heterogeneities in our set of glasses are due to contamination from alumina crucibles during powder melting. The matrix glass of Stromboli pumice is slightly more calcic ( $\sim 1$  wt.%) and hydrated ( $\text{H}_2\text{O}_T$   $\sim 0.4$  wt.%) than the corresponding dry reference glasses (Table 1). However, the small amplitude of the chemical variations in our glasses does not significantly affect our results and conclusions. No crystalline phases were detected in the studied glasses by optical and SEM observation or Raman spectrometry.

### 2.2. Raman spectroscopy

#### 2.2.1. Data acquisition

Laser excitation of iron-bearing absorbing samples can produce unwanted effects such as local heating and oxidation and, in that way, affects the absolute and relative band intensities and topologies. Micro-Raman measurements were performed with a Jobin-Yvon Labram HR800 spectrometer equipped with a Peltier-cooled CCD detector at ENS of Lyon. Raman scattering was excited in air using the 514.53 nm green wavelength of an argon ion laser. In order to

**Table 1**

Composition and relative Raman band intensities (LF/HF) of the reference glasses (pantellerite, basalts) measured for the definition of micro-Raman calibrations for the quantification of the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio

Location	Sample	Composition	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}_T$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Sum	A.I. <sup>a</sup>	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^b$	NBO/T	(LF/HF) <sup>*R</sup>	(LF/HF) <sup>*L</sup>
Pantelleria	PG8	Pantellerite	71.78	0.39	8.48	7.80	0.27	0.06	0.39	6.39	4.44	nd	98.66	1.81	0.042 (3)	0.26	1.03	0.43
Pantelleria	PG12	Pantellerite	71.80	0.39	8.49	7.79	0.27	0.06	0.39	6.39	4.44	nd	98.64	1.81	0.329 (3)	0.19	0.94	0.42
Pantelleria	PG9	Pantellerite	71.84	0.39	8.49	7.73	0.27	0.06	0.39	6.39	4.44	nd	98.58	1.81	0.448 (3)	0.16	0.86	0.35
Pantelleria	PG4	Pantellerite	71.78	0.39	8.48	7.80	0.27	0.06	0.39	6.39	4.44	nd	98.66	1.81	0.908 (3)	0.06	0.75	0.30
Pantelleria	PG1	Pantellerite	71.80	0.39	8.49	7.78	0.27	0.06	0.39	6.39	4.44	nd	98.63	1.81	0.930 (3)	0.05	0.77	0.31
Pantelleria	PG1-nat	Pantellerite	72.55	0.35	7.71	7.61	0.29	0.05	0.34	6.67	4.38	0.03	96.26	2.04	0.250 (1)	0.22	1.07	0.42
Stromboli	Str85-III	Basalt	51.09	0.93	18.44	7.07	0.18	5.71	10.95	2.68	2.36	0.58	99.88	0.38	0.049 (3)	0.53	0.52	0.26
Stromboli	Str85-XVI	Basalt	50.92	0.97	18.23	7.53	0.16	5.94	10.81	2.62	2.23	0.59	98.54	0.37	0.330 (3)	0.45	0.63	0.28
Stromboli	Str85-XII	Basalt	51.34	0.92	17.90	7.79	0.16	5.74	10.70	2.61	2.25	0.58	99.58	0.38	0.460 (3)	0.41	0.64	0.29
Stromboli	Str85-I	Basalt	50.58	0.90	17.35	8.12	0.17	6.34	11.07	2.64	2.24	0.59	97.71	0.39	0.875 (3)	0.35	0.61	0.30
Stromboli	Str82c	Basalt	51.47	0.88	17.30	7.32	0.19	5.99	12.00	2.69	2.16	0.00	99.20	0.39	0.379 (3)	0.52	0.58	0.28
Etna	Et83-III	Basalt	48.55	1.79	17.70	9.66	0.19	5.45	10.36	3.82	1.89	0.59	99.54	0.47	0.098 (3)	0.59	0.50	0.24
Etna	Et83-XXII	Basalt	47.95	1.75	18.46	9.95	0.20	5.44	10.14	3.71	1.80	0.59	99.40	0.44	0.220 (3)	0.51	0.60	0.27
Etna	Et83-XX	Basalt	48.11	1.77	18.03	9.95	0.18	5.52	10.23	3.77	1.84	0.59	99.23	0.46	0.320 (3)	0.49	0.56	0.27
Etna	Et83-VIII	Basalt	48.35	1.82	17.12	10.49	0.22	5.51	10.25	3.75	1.89	0.60	98.59	0.48	0.377 (3)	0.50	0.56	0.30
Etna	Et83-X	Basalt	47.61	1.88	18.04	10.32	0.16	5.37	10.30	3.82	1.90	0.60	98.08	0.46	0.480 (3)	0.43	0.60	0.32
Etna	ET-GD	Basalt	48.40	1.66	16.75	10.43	0.21	5.32	10.77	3.86	2.00	0.61	97.17	0.51	0.670 (2)	0.41	0.64	0.36

Calibration procedures were tested on the samples PG-1 nat, Str-82c and ET-GD.

(1)  $\mu\text{XANES}$ ; (2) Mössbauer; (3) titration + absorption. a. A.I. molar  $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ ; b.  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}:\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ .

\*R: raw band intensity ratio; \*L: Long-corrected band intensity ratio; (cubic A baselines).

minimize the laser-induced effects on our samples, we imposed low laser power on the samples (7.4 mW) and short counting times (3×30 s). Laser power was periodically checked and slightly tuned to guarantee constant energy on all samples. Tests were performed in order to check for possible glass heating and oxidation of our samples at increasing counting times and excitation energy. No heating or oxidation effects were detected for the adopted analytical conditions.

For analysis of thin filaments forming the glassy groundmass of Stromboli pumice, the laser beam was focused on a 1  $\mu\text{m}$ -wide spot through the objective of an Olympus microscope with the highest magnification (100×) in confocal setting. Reduction of the excitation volume was obtained with the adoption of a small confocal hole (100  $\mu\text{m}$ ).

Coupled edge-notch filtering was used to absorb the intense Rayleigh elastic scattering and part of the Raman signal in the low-frequency spectral region. Unpolarized spectra were recorded in the 180–1800  $\text{cm}^{-1}$  region in order to cover the whole aluminosilicate network domain and have extended signal-free domains to confidently fit the baseline. A grating of 600 grooves/mm was used to cover in one scan each domain. These running conditions clearly resulted in moderate resolution ( $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ ), but in an intense signal even for short counting times. All spectra were collected at the sample surface with the same optical configuration. Three to seven spectra were acquired for each sample and averaged. Observed spectral differences were always lower than 5% relative in terms of band intensities.

### 2.2.2. Data treatment and baseline subtraction

All the Raman spectra of reference glasses are plotted in Fig. 1. The LF envelope in pantellerite (Fig. 1A) and the LF, MF and HF regions in basalts (Fig. 1B, C) have a background increasing in intensity from high to low wavenumbers. The slope of the background positively correlates with the total glass iron content and oxidation degree (Fig. 1A, B, C).

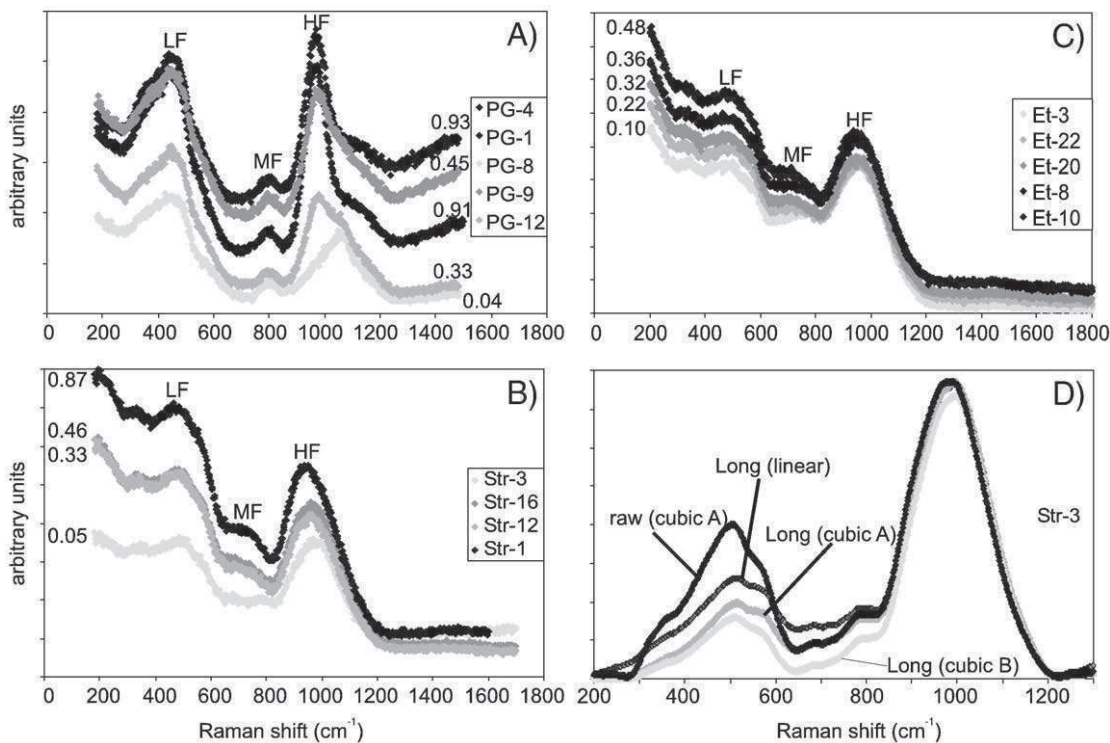
In spectra of pantellerite reference glasses, the background of the high-frequency region (HF >800  $\text{cm}^{-1}$ ) is linear with only a small positive slope in the most reduced samples and increases with oxidation degree (Fig. 1A). The occurrence of weak peaks in the region 2800–3200  $\text{cm}^{-1}$  (not shown here) suggests that the background of HF envelope of these semi-transparent samples is affected by secondary scattering from underlying epoxy, which embeds the glass chips. In agreement with this interpretation, the background of dark basaltic samples is linear and flat in the domain 1200–1800  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 1B, C).

Measured Raman scattered intensity ( $I(\nu)$ ) is frequency- and temperature-dependent. In particular, the intensities of the bands in the low-frequency domain are enhanced relatively to those of the high-frequency region. Moreover, the Rayleigh line (elastic scattering) in the Raman spectra of glasses is very intense and its wings tend to hide low-frequency features. Several researches have stressed the need to recalculate the raw  $I(\nu)$  spectra to a reduced format  $R(\nu)$  for all quantitative Raman studies (e.g. Brooker et al., 1988; Faurskov Nielsen, 1996). At a given temperature (298 K, in our case), the artificial increase in intensity at low frequency can be corrected using a reduced representation  $R(\nu)$  of the spectra such as proposed by Long (1977):

$$R(\nu) = \nu_0^3 [1 - \exp(-h\nu_i/kT)] * \nu_i / (\nu_0 - \nu_i)^4$$

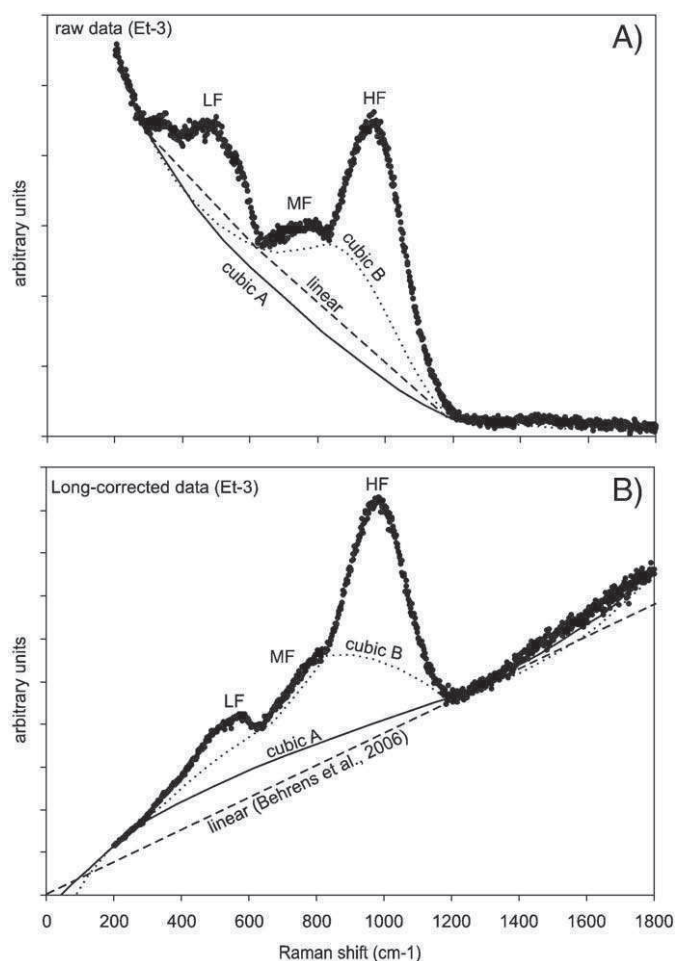
where  $\nu_0$  = the frequency of laser excitation line in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_i$  = the frequency of Raman shift,  $h$  = Planck's constant,  $c$  = velocity of light,  $k$  = Boltzmann's constant and  $T$  = sample temperature.

One advantage of the Long correction is that can be applied to a much broader spectral range respect to most reductions that are invalid at wavenumber >200  $\text{cm}^{-1}$ . The reduction procedure eliminates the effect of the Rayleigh line by converting its wing (>50  $\text{cm}^{-1}$ ) into a weakly declining plateau in the studied spectral range. After



**Fig. 1.** Raw unpolarized Raman spectra of peralkaline rhyolite (A), iron-poor Stromboli basalt (B) and iron-rich Etna basalt (C) with variable iron redox state (values reported beside the spectra indicate the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  molar ratios). Note the strong change in HF band topology and the increase of a band at  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$  in the spectra of pantellerite compared with the moderate spectral evolution of basalts. D) Comparison of relative band intensities obtained after treatment of raw and Long-corrected data with linear and cubic baselines. Long correction mostly affects the LF envelope. In the treatment of most Long-corrected spectra, relative intensities of main bands are only moderately dependent from the selected model of baseline with the notable exception of the most reduced samples. LF, MF and HF are the main envelopes in the low, middle and high-frequency spectral regions, respectively.





**Fig. 2.** Tested baselines for the treatment of raw (A) or Long-corrected data (B) of reduced glass samples. Note the influence of baseline choice on the relative band intensities.

correction, a) weak low-frequency spectral features can be identified and characterized, b) the intensities are proportional to the intrinsic molar scattering activity for a given Raman process and c) baseline treatment and spectral deconvolution are easier.

Fitting of the main envelopes and determination of band intensities (Fig. 1D) were performed after baseline subtraction from 1) raw data (Fig. 2A) and 2) Long-reduced data (Fig. 2B). All Long-corrected Raman spectra exhibit an increase in background intensity from the low to the high-frequency region, as already reported by Behrens et al. (2006).

For the treatment of raw and Long-corrected data we tested several types of baselines proposed in the literature. (Fig. 2) (Behrens et al., 2006; Di Muro et al., 2006a; Severs et al., 2007; Mercier et al., in press). Cubic A baseline and linear baseline are fitted between the two spectra extremes where no Raman signal occurs ( $180\text{--}280\text{ cm}^{-1}$  and  $1230\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  domains). This assumption is partly invalid because of the possible influence of the boson peak (not recorded in our spectra) on the shape of the baseline in the low-frequency region at  $<200\text{ cm}^{-1}$ . Cubic baseline B assumes that a single cubic equation cannot accurately fit the whole background in the considered scattering range ( $180\text{ to }1700\text{ cm}^{-1}$ ) and therefore is performed in two steps, the first from  $180\text{ to }650\text{ cm}^{-1}$  (low-frequency region) and the second from  $650\text{ to }1700\text{ cm}^{-1}$  (intermediate and high-frequency regions). Following an analogous reasoning, other Authors fit two distinct linear baselines to the high- and low-frequency regions, respectively (e.g., Thomas, 2000; Severs et al., 2007).

In the treatment of raw data, the fitting of a single linear baseline in the whole  $180\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  domain does not apply to rhyolites as it

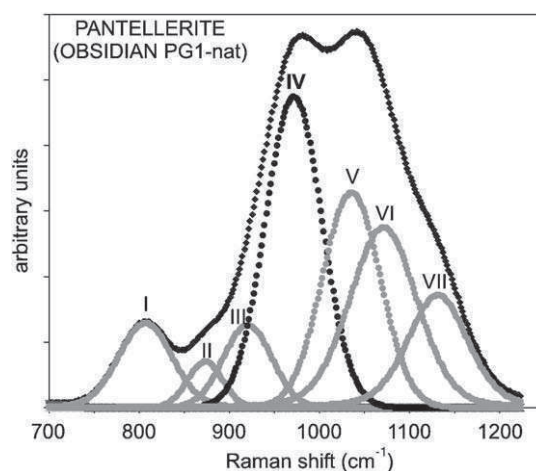
would cross the main spectral features. This baseline can be fitted to raw spectra of basaltic glasses (Fig. 2) and produces higher band intensities (up to 40%) in the low and intermediate frequency domains, respect to cubic baselines (Fig. 1D). The differences arising from the selection of cubic baselines A or B are minimal for most samples (Fig. 1D). The effect is appreciable only when treating the spectra of most reduced mafic glasses because of the enhanced intensity of the intermediate MF region (Fig. 2).

In order to model the baseline of Long-corrected data (Fig. 2B), we considered the frequency domains below  $270\text{ cm}^{-1}$  and above  $1230\text{ cm}^{-1}$  for the linear and cubic fitting of the baseline "A". This assumption differs from that of Behrens et al. (2006) who fitted the domain  $0\text{--}270\text{ cm}^{-1}$  using a linear baseline passing through the axis origin. Long correction mostly affects the spectral features in the intermediate (MF) and low (LF) frequency ranges, but it does not modify significantly the HF envelope (Fig. 2B). Subtraction of linear and cubic baselines to both raw and Long-corrected spectra produce very similar results when fitting the background of the high-frequency envelope and substantially different results in the LF domain (Fig. 1D). Moreover, data treatment with cubic baseline B induces a small positive shift of the HF band, respect to the other baselines. Deconvolution of the HF envelopes was performed after subtraction of a cubic baseline of type A to Long-corrected spectra.

### 2.2.3. Band deconvolution and band assignments

Raman spectra of all analyzed glasses exhibit three characteristic regions (Fig. 1): a low-frequency region (LF:  $\sim 200\text{ to } \sim 600\text{ cm}^{-1}$ ), an intermediate region (MF:  $\sim 600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ) and a high-frequency region (HF:  $\sim 800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ). The same regions occur in synthetic analogues of natural glasses (Mysen and Richet, 2005). In Long-corrected spectra, the LF envelope is the second most intense feature, after the HF envelope (Fig. 2B).

In synthetic analogues, the LF envelope is traditionally interpreted as the convolution of delocalized modes of vibration mostly related to i) symmetric stretching vibrations involving bridging oxygen ( $\text{O}^\circ$ )  $\text{O}^\circ\text{--T--O}^\circ$  relative to almost stationary 4-fold coordinated cations (T) in the  $\text{TO}_4$  rings, where  $\text{T}=\text{Si}$ , Al and subordinately to ii) rocking motion in fully polymerized units ( $\text{Q}^4$ ) iii) vibration of T against its tetrahedral cage with slight displacement of oxygen, iv) T–O–T bending (in glasses containing non-bridging oxygen  $\text{O}^-$ ), and v) the so-called "defect bands", possibly related to breathing modes of four- and three-membered ring structures of  $\text{TO}_4$  tetrahedra (Mysen et al., 1980; Furukawa et al., 1981; Sharma et al., 1981; Galeener, 1982a,b; Matson et al., 1983; McMillan, 1984;



**Fig. 3.** Example of curve-fitted Raman spectra (HF envelope; Long-corrected data). Band IV (dark colored curve) is assigned to stretching of coupled Si–Fe tetrahedra with iron in alkali-balanced  $\text{Q}^3$  units (Wang et al., 1995). For detailed discussion of the fit model refer to the text.

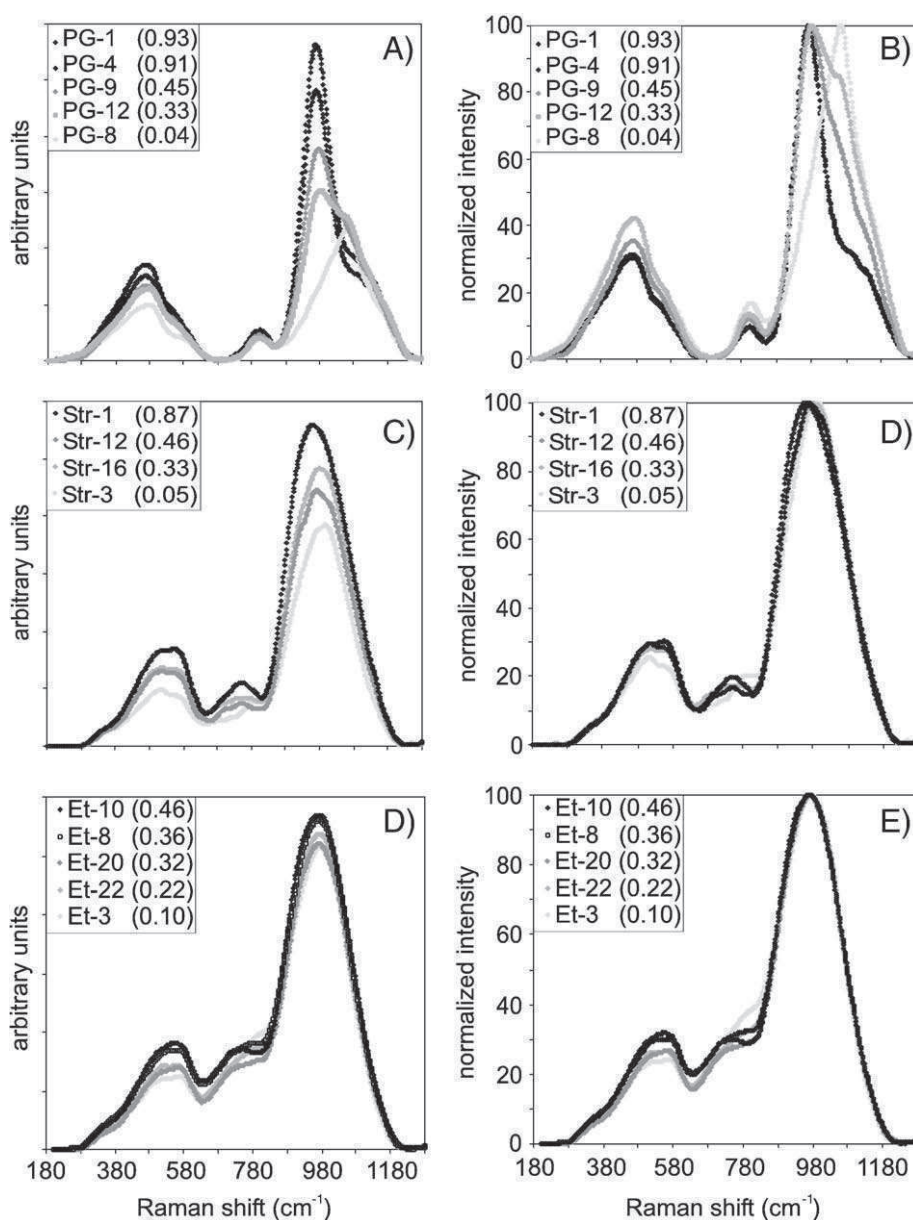
Pasquarello and Car, 1998; McMillan et al., 1995). With increasing depolymerization of glass network the LF Raman band maximum shifts to higher frequency irrespective of network modifying cations, and therefore the position of the LF band correlates with the degree of depolymerization of the silicate network (e.g. Matson et al., 1983).

In the intermediate region (MF) the intensity of a band at  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  (Band I; Fig. 3) decreases with decreasing silica content or increasing peralkalinity and has been attributed to inter-tetrahedral bending mode of polymerized species (Matson et al., 1983; McMillan, 1984; Mysen and Toplis, 2007). The HF envelope is typical of NBO-bearing glasses, it is very weak in silica glass and it has been interpreted as the convolution of bands related to symmetric T–O stretching vibrations of units with variable numbers of bridging oxygen ( $Q^n$ :  $n$  being the number of BOs) (e.g. Furukawa et al., 1981). Moreover, entry of several types of T cations in a given  $Q^n$  unit results in distinct bands. For instance, the doublet at  $1050$  and  $1100\text{ cm}^{-1}$  is thought to originate from two types of  $Q^3$  species

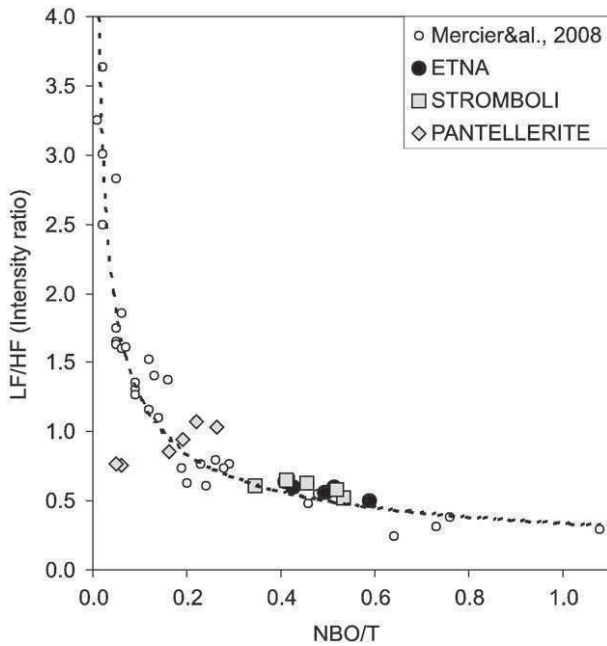
Al–O–Si and Si–O–Si, respectively, and the frequency of the Al–O–Si mode decreases with increasing Al content of the glass (Matson et al., 1983; Sharma et al., 1983).

In our spectra, the HF envelope is the most sensitive to changes of redox conditions and has been deconvoluted in order to quantify the effect of iron oxidation state (Fig. 3). In our fits, band position, width and intensity were treated as independent variables and minimum  $\chi^2$  was used as the main convergence criterion.

According to previous investigations (see Mysen, 2007 for a review), seven or eight bands were used to fit the region  $700\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3). Bands I ( $770\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ), II ( $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ ), III ( $\sim 935\text{ cm}^{-1}$ ), IV ( $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ ), V ( $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ ), VI ( $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ ), VII ( $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ) VIII ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) are common in spectra of dry silicate and aluminosilicate glasses (Furukawa et al., 1981; Mysen, 1999, 2007; Bellot-Gurlet et al., 2004; Mysen and Toplis, 2007). Bands II–VII have been assigned to vibrations of  $Q^n$  units with a number of bridging



**Fig. 4.** Long-corrected spectra of pantellerites (A, B), iron-poor basalt (C, D) and iron-rich basalt (E, F) after subtraction of the cubic baseline (A, C, E) and normalization to the most intense peak (B, D, F). Note the large variations as a function of iron oxidation of pantellerite spectra in terms of relative band intensities and HF band position, compared with the subtle changes revealed by the spectra of basaltic glasses.



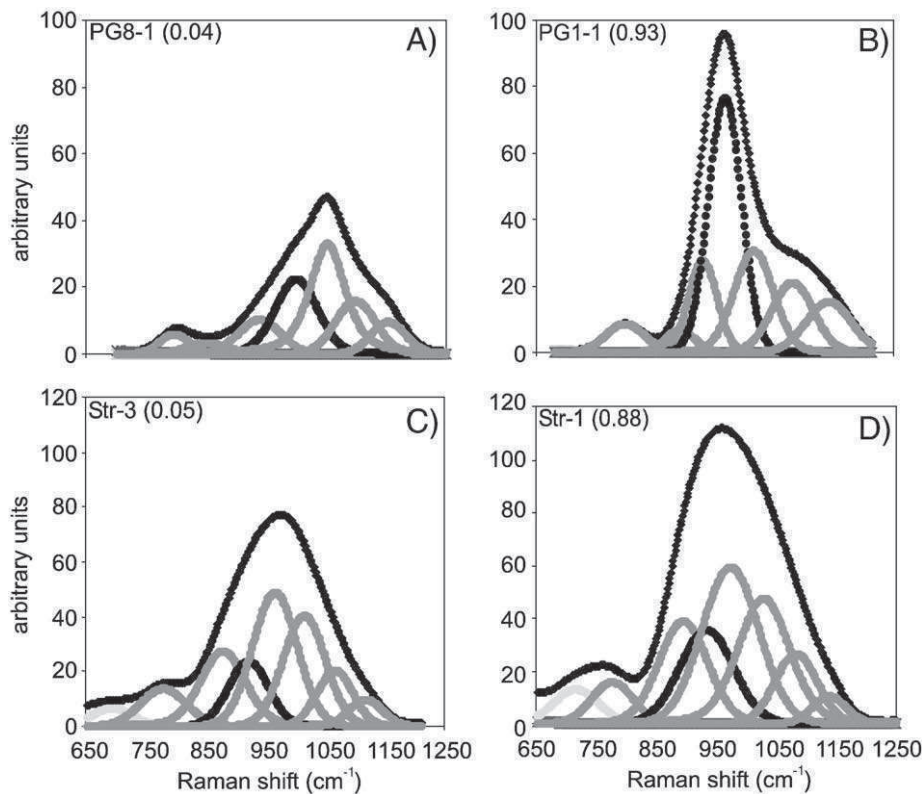
**Fig. 5.** Variation of LF/HF Raman band ratios in natural glasses with increasing amounts of non-bridging oxygen per tetrahedra (NBO/T). Here, NBO/T is calculated assuming that all  $\text{Fe}^{3+}$  plays a role of network former, while all  $\text{Fe}^{2+}$  is a network modifier. As discussed in the text, this assumption may be partly invalid for the studied glasses where  $\text{Fe}^{2+}$  could play a role of network former and part of the  $\text{Fe}^{3+}$  have a role of network modifier with proportions changing with oxidation state (Métrich et al., 2006). The dashed line has been defined on oxidized glasses quenched in air and having a  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of 0.5–0.6 (Mercier et al., in press). It should be noticed the decreasing sensitivity of natural glasses to changes in bulk composition and iron speciation with increasing depolymerization.

oxygen ( $n$ ) increasing from 0 to 4. Bands IV at  $\sim 980\text{ cm}^{-1}$  is observed in dry “feldspatic” iron-bearing glasses and it has been attributed to anti-symmetric coupled mode of  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4\text{--SiO}_4$  tetrahedra (Wang et al., 1995). Assignment of band VIII is controversial (see Mysen, 1999 and Mysen, 2007 for a review), and could be related to either T–O<sup>+</sup> vibrations in structural units not necessarily fully polymerized or T–O<sup>−</sup> vibrations (Wang et al., 1993). Moreover, its introduction in the fit model produces over-fitting and hinders the continuous evolution other bands (especially band IV) with redox state. Accordingly, it has not been considered in the present data discussion.

### 3. Results

#### 3.1. Peralkaline rhyolite

Raw unpolarized spectra of pantellerite glasses show a marked evolution of the overall spectra topology with iron redox state (Fig. 4A, B). The LF envelope increases moderately in intensity and shifts slightly to lower frequencies (from 478 to 469  $\text{cm}^{-1}$ ) with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio. In first approximation, this evolution can be related to the admittance of a network-forming cation (intensity increase) in the alumino-silicate framework and its related polymerizing effect. Nevertheless, the main topological changes concern the HF envelope whose low-frequency shoulder exhibits a sharp intensity increase with higher  $\text{Fe}^{3+}$  contents (Fig. 4A). The large variations in iron redox state do not appreciably affect the 800  $\text{cm}^{-1}$  component in the MF region of pantelleritic glass (Fig. 4A). The relative intensity of the two main envelopes (LF/HF) linearly increases with increasing NBO/T (Table 1). The band intensity ratio of oxidized pantellerites crosses the general trend of increase of the HF/LF ratio with increasing glass polymerization (via decreasing NBO/T) defined by Mercier et al. (in press) on re-melted natural glasses quenched in air (Fig. 5).



**Fig. 6.** Spectral evolution of the HF envelope of peralkaline rhyolite (A, B) and iron-poor basalt (C, D) with increasing iron oxidation state. In the deconvolution model of the experimental spectra, dark bands are those affected by the largest increase in pantellerite (band IV:  $\text{Q}^3$  units) and in basalts (band III:  $\text{Q}^2$  units) with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios. Light shadowed bands were not taken into account for the calculations of area ratios.



The observed spectral evolution results from non-linear changes of the band relative proportions with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio (Fig. 6A, B). The intensity increase of the HF band is essentially controlled by the enhancement of the bands IV and VI, at  $\sim 980\text{ cm}^{-1}$  and  $1090\text{ cm}^{-1}$  respectively. Band IV increases over the whole redox range, while band VI increases in the redox domain 0.04–0.45 and then diminishes (Fig. 7A). Symmetric decrease in intensity of a band at  $1035\text{ cm}^{-1}$  (Band V) is observed in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  interval 0.04–0.4. The full-width half-height (FWHH) of band IV remains almost constant ( $69\text{--}73\text{ cm}^{-1}$ ) in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  range 0.93–0.45 and moderately broadens ( $79\text{--}87\text{ cm}^{-1}$ ) in the most reduced glasses (Fig. 6A, B). This band shifts from  $975\text{ cm}^{-1}$  in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  range 0.93–0.33 to  $945\text{ cm}^{-1}$  in PG8-1 glass ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 0.04) (Fig. 4B). Negative shift of band IV with increasing NBO/T has been reported in iron-bearing “feldspatic” glasses by Wang et al. (1995).

The increase in intensity of band IV with  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (Fig. 4A) can be interpreted in terms of a net increase in abundance of alkali-balanced  $\text{Fe}^{3+}$  in 4-fold coordination. The increases in intensity of bands IV and VI possibly reflect an increase in  $\text{Q}^3$  species (Wang et al., 1995). The occurrence of contrasting trends (Fig. 7A) in the two  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  domains 0–0.4 and 0.4–1 may mirror an evolution of the role of the alkali cations from network modifier in more reduced glasses to charge compensation of  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{IV}}$  in oxidized samples. In that frame, frequency decrease of the LF envelope with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio is likely due to a negative shift of the TOT bending mode because of an increase in the average angle of T–O–T linkages (Furukawa et al., 1981; McMillan, 1984). The negative shift and the broadening of band IV in most reduced glasses could,

instead, be correlated with higher  $(\text{Al})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{3+})^{\text{IV}}$  or  $(\text{Fe}^{2+})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{3+})^{\text{IV}}$  ratios. XANES data lend some support to this last hypothesis (Métrich et al., 2006).

### 3.2. Basalts

In iron-poor Stromboli basalt, increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios produces a moderate intensity increase and an important positive shift (from  $515$  to  $554\text{ cm}^{-1}$ ) of the LF envelope (Fig. 4C, D). Symmetrically the other two main envelopes exhibit a significant negative shift from  $780$  to  $750\text{ cm}^{-1}$  (MF) and from  $997$  to  $959\text{ cm}^{-1}$  (HF), respectively. The negative shift of the broad HF envelope is not associated with an appreciable change in band width (Fig. 4D).

In iron-rich Etna basalt, higher iron oxidation produces a small intensity increase of LF envelope (Fig. 4E), but no significant shift for any of the three mains envelopes is observed (Fig. 4E, F). The variation in  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios and the estimated changes in NBO/T (Table 1) produce only a small modification of the LF/HF intensity ratio, similar for the two basalt series (Fig. 5).

In the iron-poor Stromboli basalt, the topological evolution of LF envelope is essentially related to an increase in intensity of a shoulder at  $\sim 570\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4D). The observed spectral evolution of the HF band with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  appears to be controlled by the intensity increase of band III at  $\sim 935\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 6C, D) and the contemporaneous decrease of band II ( $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 7B). FWHH of band III progressively increases from  $82\text{ cm}^{-1}$  to  $122\text{ cm}^{-1}$  in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  range 0.05–0.87.

In the iron-rich basalt, spectral changes of the HF envelope consist in a weak decrease of bands II (as observed in iron-poor basalts) and a small increase of bands III (Fig. 7C).

In basalts, spectral changes are small and become less important with increasing glass depolymerization from Stromboli to Etna sets. The weak changes in band spectral composition with increasing  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio suggest moderate increase in glass polymerization mostly involving the formation of  $\text{Q}^2$  units. This interpretation is consistent with the increase of the shoulder at  $570\text{ cm}^{-1}$  on the LF envelope that can be attributed to a mixed stretch-bend vibration in  $\text{Q}^2$  structural units (Furukawa et al., 1981). As a whole, the sensitivity of Raman spectra of basalts to changing redox conditions is much smaller than that observed for pantellerite glasses and Al-free diopsidic compositions (Magnien et al., 2004, 2006).

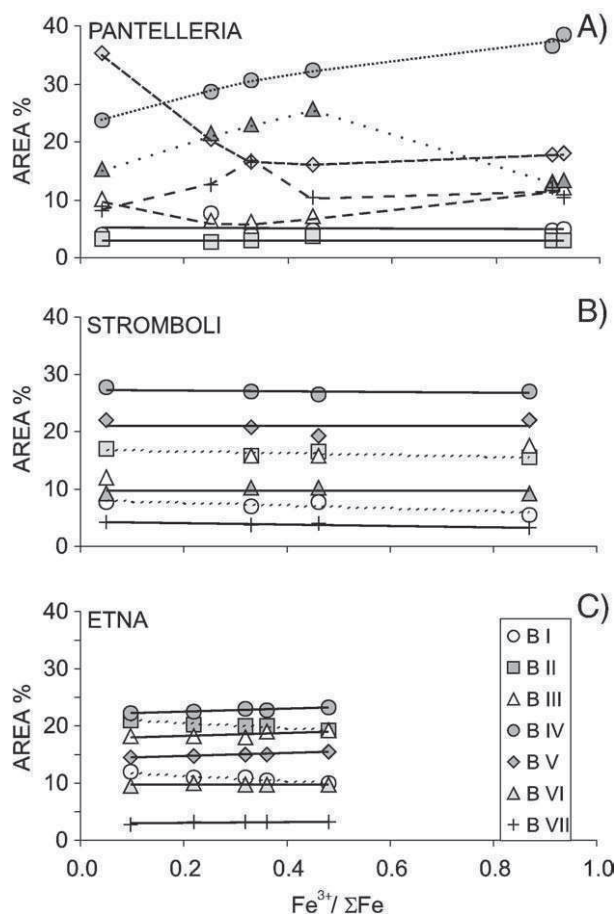
## 4. Rationale of calibration strategies

With the purpose of quantifying the iron redox state of dry natural glasses, we tested three different strategies of data treatment. The first approach considers the relationship between the intensity variations of the HF band and the iron redox state (Fig. 4). The second and third approaches take advantage from the influence of the iron oxidation state on the spectral configuration (Fig. 7) or the position of the HF band.

### 4.1. Calibrations based on variation of HF band intensity with redox

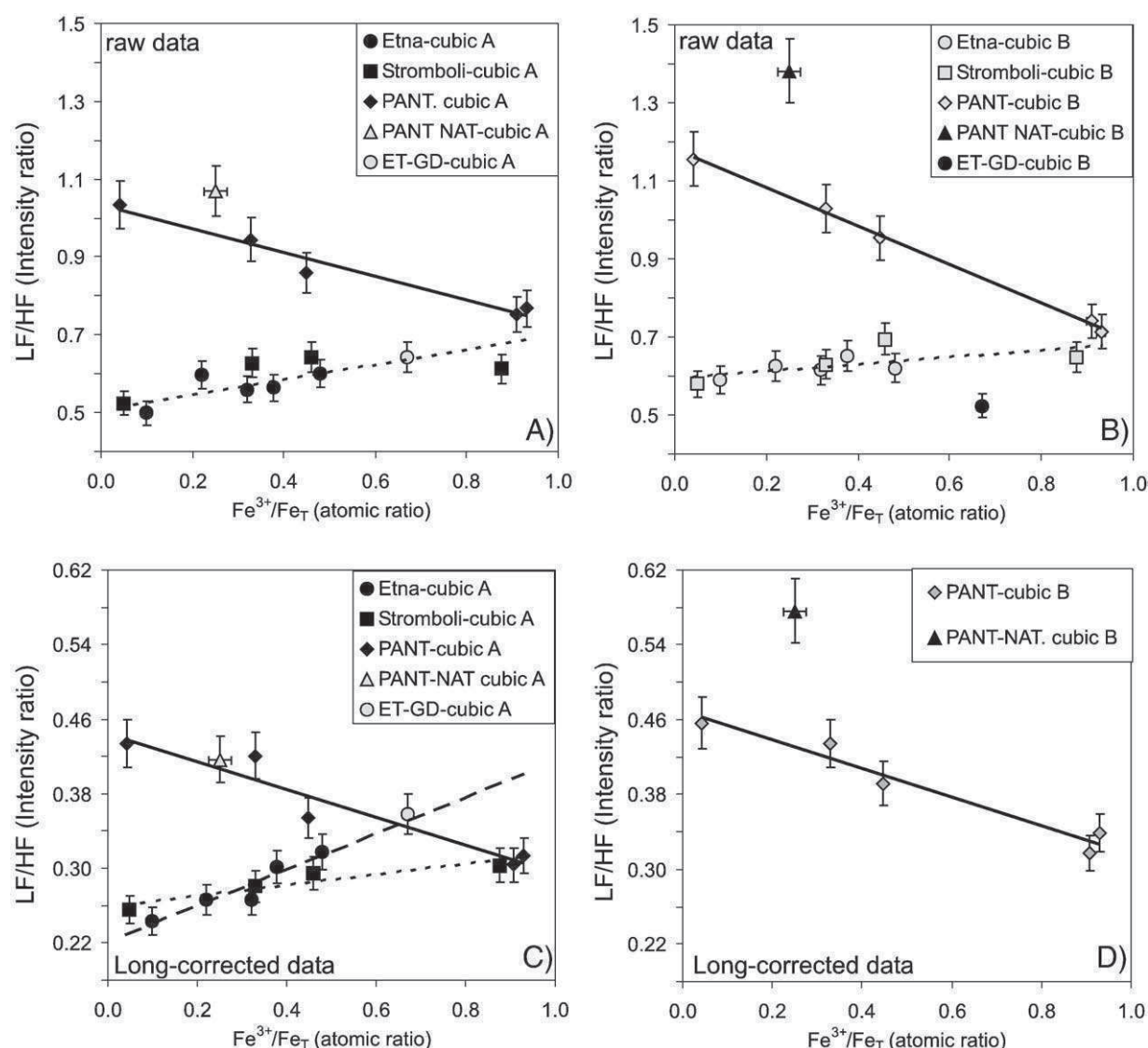
Absolute Raman intensities are difficult to determine because of their sensitivity to analytical setting, energy delivered on the sample and focusing depth in the sample. With the adopted analytical conditions, maximum intensity is measured near the glass surface in absorbing basalts and  $\sim 7\text{ }\mu\text{m}$  below the surface in semi-transparent rhyolite glasses. Moreover, the measured intensities depend on baseline treatment and data correction procedures.

Calibrations based on the measurement of normalized band intensities or areas are highly reproducible and are commonly used in defining quantitative Raman procedures for analysis of minerals and glasses (Thomas, 2000; Arredondo and Rossman, 2002; Di Muro et al., 2006a,b). For the purpose of determination of iron redox state,



**Fig. 7.** Evolution of area ratios of the 7 bands fitted to the HF stretching envelope as a function of iron oxidation state. In pantellerite, a clear inversion of most trends can be observed for  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=0.4\text{--}0.5$ . Linear trends characterize the evolution of basaltic glasses with increasing iron oxidation. Note that the area fractions are not linearly representative of the abundances of well-defined  $\text{Q}^n$  structural units because their cross-sections are unknown.





**Fig. 8.** Calibration lines based on the variation of the scaled intensity of the HF band with iron redox state in reference glasses. Dependence of measured intensities in raw spectra (A, B) from baseline treatment increases from oxidized to reduced glasses. Long-corrected intensities (C, D) are less dependent on baseline choice and allow precise determination of iron redox state in unknown glass samples. Treatment of raw or Long-corrected data with baseline B enhances the composition dependence of the calibrations.

the intensity of the most sensitive envelope (HF) can be scaled to the intensity of the second most intense feature in the Raman spectra, the LF band. This procedure is inherently composition dependent because of the sensitivity of the LF reference band on glass bulk composition and iron oxidation state (Fig. 5). Moreover, this type of calibrations is linear only if the intensity of the reference band does not vary appreciably with increasing concentration of the analyte in exam (Mercier et al., in press).

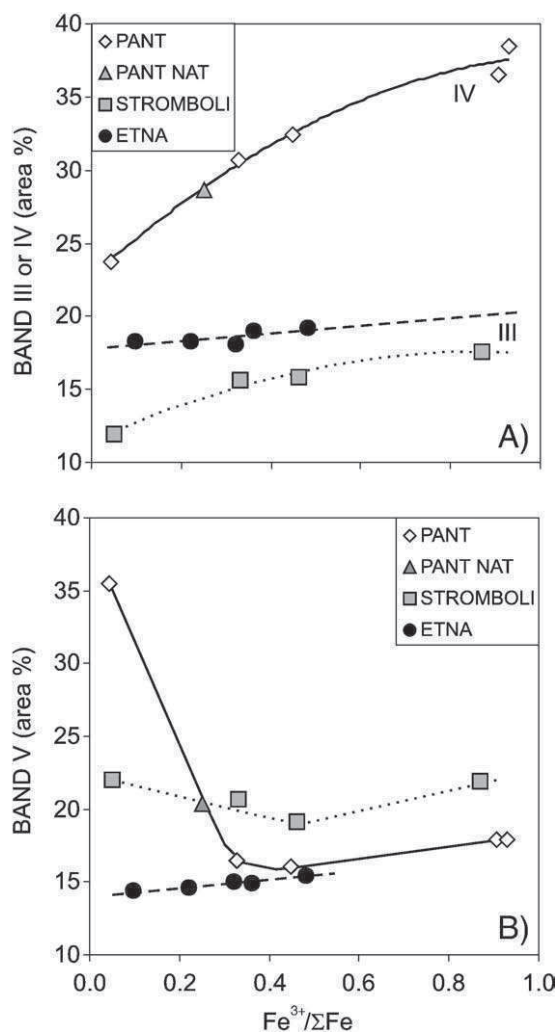
Best linear calibrations are obtained by treating raw data of pantellerite glasses (Fig. 8A, B) and Long-corrected data of basaltic glasses (Fig. 8C). These calibrations allow determining the iron redox state of glasses on the basis of the measurement of the most oxidized and the most reduced end-members, as proposed by Magnien et al. (2006). As expected, calibrations are strongly composition dependent and may produce significant errors when applied to unknown samples with only slightly different composition (Fig. 8A). Moreover, the calibrations are highly sensitive to baseline treatment. In particular, data treatment with baseline “B” enhances the composition dependence (Fig. 8D). A procedure based on Long-corrected data (Fig. 8C) give good results when tested on natural pantellerite and Etna basalt glasses (Table 2). A  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of 0.27 for Stromboli

pumice can be determined with this method (Table 2). The Raman estimation of the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio in the glassy groundmass of Stromboli pumice is significantly lower than the value (0.38) expected from bulk rock analysis. Bulk  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios measured in Stromboli pumices vary from 0.27 to 0.49, a broad range when compared with the poorly varying composition of this crystal-poor basaltic magma (Bertagnini et al., 2003; Métrich et al., 2001). Furthermore, these high ratios

**Table 2**  
Micro-Raman determination of the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  in natural samples of peralkaline rhyolite and basalt (compositions in Table 1)

Calibration procedure sample	Intensity ratio (raw)	Intensity ratio (Long-corrected)	Deconvolution	Position	Expected value
PG1-nat	na	0.16	<b>0.24</b>	0.25	<b>0.25</b>
Str-82c	na	0.27	na	<b>0.19</b>	<b>0.38</b>
ET-GD	0.71	<b>0.71</b>	na	nd	<b>0.66–0.68</b>

na: the analyzed samples fall outside the calibration range defined by the reference glasses. nd: a calibration cannot be defined for this composition. Bold values indicate the most robust procedure for the analysis of a given glass composition.



**Fig. 9.** Calibration lines based on the variation of the area ratios of specific bands fitted to the HF spectral region. This procedure is promising only for systems whose structure is strongly modified by iron redox changes as it is the case for peralkaline pantellerite glasses. Error bars are smaller than the spot size.

measured on the bulk rocks strikingly contrast with the absence of iron oxides (magnetite) in these rocks. We suggest that the measured variability in bulk rock data results from late stage oxidation of the pyroclasts after their fragmentation and deposition on the ground. The Raman microanalysis performed on glass filaments corresponds to the lower end-member of the reported iron oxidation values and likely represents a state closer to the primary oxidation condition of the magma fragment before its cooling and oxidation in air.

#### 4.2. Calibrations based on HF band spectral composition and position

A calibration strategy based on the measurement of the intensity or the integrated area of a specific line (e.g. band IV in the envelope HF) is potentially less affected by errors due to baseline treatment (Fig. 1D). On the other side, this procedure requires the definition of a robust model of band fitting. This approach has been extensively applied in spectroscopic studies of glass structure (e.g. Mysen and Richet, 2005 and references therein).

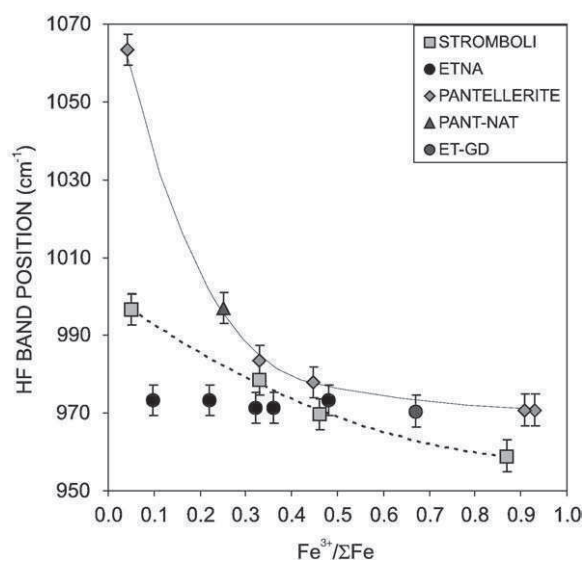
As shown in the previous paragraphs, the areas of band IV in pantellerites and of band III in basalts positively correlate with the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_T$  ratio of the reference glasses (Fig. 9A). This calibration method is inherently composition dependent because the chosen bands reflect the evolution with changing redox conditions of specific structural units ( $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$ ) in a well-defined environment. For instance, the

decreasing proportion of bands III and IV (iron in 4-fold coordination) from pantellerite, to Etna and Stromboli correlates with a decrease of the  $\text{Fe}_T/\text{Al}$  ratio in these glass sets.

The rate of increase of the area fractions of bands IV and III is almost linear in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  range 0–0.4 and then progressively bend in more oxidized glasses (Fig. 9A). Calibration slope decreases from rhyolite to iron-rich basalt (Fig. 9A). The whole data sets of pantellerite and Stromboli basalt are best fitted with a quadratic polynomial ( $R^2=0.986$  and  $R^2=0.979$ , respectively). For pantellerite glasses, a further calibration based on the intensity or area change of band V could be defined in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_T$  ratio range 0–0.4 (Fig. 9B).

The calibration procedure depicted in Fig. 9A allows an accurate determination of iron redox state in the natural pantellerite sample (Table 2), but cannot be applied to our basaltic samples (Str82c, ET-DG) because the obtained values fall outside the calibration range.

The curves in Fig. 9A cannot be extrapolated to zero at  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=0$ . The offset increases from basalts to rhyolite and may be due either to the intensity contribution from other components to bands IV or III not considered in the present data fitting (e.g., band VIII or other bands related to units with variable Al contents), or to changes in  $(\text{Fe}^{II})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{II})^{\text{VI}}$  and/or  $(\text{Fe}^{\text{III}})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{\text{III}})^{\text{VI}}$  ratios with increasing glass oxidation. The observed trends surprisingly mirror those found in Wilke et al. (2001) variograms of iron coordination determined by XANES spectroscopy (Métrich et al., 2006; Fig. 9A). XANES data suggest a possible increase in the  $(\text{Fe}^{II})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{II})^{\text{VI}}$  ratio from the Etna basalt to the pantellerite and an increasing contribution of fourfold coordinated  $\text{Fe}^{\text{III}}$  from reduced to oxidized pantelleritic glasses. These changes in iron speciation and coordination with bulk glass composition and oxidation state may explain both the offset and the non-linearity of the observed Raman calibration trends. If this interpretation is correct, the positive shift observed between iron-poor Stromboli and iron-rich Etna glasses implies that the  $(\text{Fe}^{II})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{II})^{\text{VI}}$  ratio in reduced basaltic glasses increases with bulk iron content. In the Raman spectra of glasses of fayalite and fayalite-rich compositions Cooney and Sharma (1990) have found Raman evidence indicating that significant amount of polymerization between  $\text{SiO}_4$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$  tetrahedra occurs in fayalite-bearing glasses. An alternative calibration procedure can be developed exploiting the negative shift of the HF envelope from reduced to oxidized glasses (Fig. 10). The large shift measured in pantellerite glasses in the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_T$  ratio range 0–0.45 allows a precise determination of iron redox state in natural pantellerite obsidian (Table 2).



**Fig. 10.** Calibration lines based on the negative shift of the HF band with increasing glass oxidation state. This procedure is decreasingly effective with increasing NBO/T and total iron content of the mafic glasses.

A  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_T$  ratio of 0.19 can be determined for Stromboli pumice with the shift-based method, a value identical to that measured in hydrous melt inclusions of prehistoric Stromboli products (Métrich et al., 2002). The discrepancy of values obtained with procedures based on intensity and shift measurements (Table 2) are attributed to the much smaller slope (=lower accuracy) of intensity-based calibrations for Stromboli glasses (Fig. 8C).

## 5. Concluding remarks

Several calibration procedures for determination of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio in glasses can be defined exploiting the sensitivity of the high-frequency envelope (HF:  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) of Raman spectra to iron redox state. Due to the extreme sensitivity of Raman bands to even small variation of network former cations ( $\text{Fe}^{3+}$ , Al, Si), peralkaline glasses represent ideal systems to define accurate calibrations to estimate, via micro-Raman technique, the effect of iron oxidation state in specific natural environments. On the other hand, comparison with natural basalts demonstrates the decreasing sensitivity of glass structure to changing redox conditions with increasing depolymerization. The polymerization accompanying iron oxidation can be described by the following redox reactions that describe the amphoteric behavior of trivalent iron in melts (Moretti, 2005 and references therein)



The observed low sensitivity to redox changes of Etna and Stromboli basalts respect to pantellerite likely reflects their larger depolymerization, that is a higher value of  $\text{O}^{2-}$  activity due to the high content of network modifiers. The very subtle spectral changes observed in our natural basalts as a function of glass redox state strongly contrast with the high reactivity of Al-free “diopsidic” compositions, often considered as close analogues of mafic systems (Mysen, 1999; Magnien et al., 2006). We suggest that a likely explanation to this discrepancy may reside in the strong competition between Al and Fe in Al-rich natural glasses.

Calibration procedure for determination of iron speciation via Raman spectrometry is thus not unique, but has to be adapted to the degree of structural response of the glass to changes of the redox state. On the basis of our results, we propose that the most reliable procedures of data treatment for the analysis of dry glasses are based on 1) deconvolution of HF envelope for highly sensitive glasses (pantellerite), 2) HF band position for moderately sensitive (iron-poor, Stromboli), 3) HF normalized intensity for poorly sensitive glasses (iron-rich, Etna).

All calibration procedures show strong composition dependence. This is a natural consequence of the intimate relationship between the iron oxidation state and the glass polymerization degree. Occurrence of a strong “matrix effect” in quantitative micro-Raman cannot be circumvented and must be taken into account for reliable and accurate determination of iron oxidation. Composition dependence and non-linearity of the calibration based on band deconvolution are determined by glass polymerization and possibly by the  $(\text{Fe}^{2+})^{\text{IV}}/(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI}}$  ratio. For the analysis of dry glasses, the strong composition dependence is clearly a disadvantage of micro-Raman spectroscopy with respect to other microanalytical techniques such as X-ray microspectroscopy and electron microprobe. On the other side, Raman spectroscopy is of easy access with no beam induced damage along glass analysis for appropriate analytical conditions of both dry and hydrous samples. The main future challenge that renders the Raman spectroscopy very interesting is the simultaneous determination of the glass redox state and its dissolved water content with direct applications to magmatic systems (Mercier et al., in press). The present study is a first step in defining the analytical procedures for coupling

the determination of dissolved water content and iron redox state in glasses by micro-Raman spectroscopy. In order to achieve this goal, the analysis of spectral sensitivity to changing iron redox state in hydrous glasses is in progress.

## Acknowledgements

This research has been supported by ANR Program MIME (ANR FI-071215-01-01). We thank two anonymous reviewers for their constructive suggestions.

## References

- Arredondo, E.H., Rossman, G., 2002. Feasibility of determining the quantitative OH content of garnets with Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 87, 307–311.
- Behrens, H., Roux, J., Neuville, D.R., Siemann, M., 2006. Quantification of dissolved  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate glasses using confocal micro-Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* 229, 96–112.
- Bell, R.J., Dean, P., 1972. Structure of vitreous silica. Validity of the random network theory. *Phil. Mag.* 25, 1381–1398.
- Bell, R.J., Dean, P., Hibbins-Butler, D.C., 1970. Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *J. Phys. C. Solid State Phys.* 3, 2111–2118.
- Bellot-Gurlet, L., Le Bourdonnec, F.X., Poupeau, G., Dubernet, S., 2004. Raman micro-spectroscopy of western Mediterranean obsidian glass: one step towards provenance studies? *J. Raman Spectrosc.* 35, 671–677.
- Berry, A.J., O'Neill, H.S.C., Jayasuriya, K.D., Campbell, S.J., Foran, G.J., 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *Am. Mineral.* 88, 967–977.
- Bertagnini, A., Métrich, N., Landi, P., Rosi, M., 2003. Stromboli volcano (Aeolian Archipelago, Italy): an open window on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano. *J. Geophys. Res.* 108, 2336.
- Bezou, A., Humler, E., 2005. The  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 711–725.
- Bonnin-Mosbah, M., Métrich, N., Susini, J., Salome, M., Massare, D., Menez, B., 2002. Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edges in natural silicate glasses. *Spectrochim. Acta B* 57, 711–725.
- Bouhifd, A.M., Richet, P., Besson, P., Roskosz, M., Ingrin, J., 2004. Redox state, microstructure and viscosity of a partially crystallized basalt melt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 218, 31–44.
- Brooker, M.H., Fauriskov Nielsen, O., Praestgaard, E., 1988. Assessment of correction procedures for reduction of Raman spectra. *J. Raman Spectrosc.* 19, 71–78.
- Burgisser, A., Scaillet, B., 2007. Redox evolution of a degassing magma rising to surface. *Nature* 445, 194–197.
- Burkhard, D.J.M., 2000. Iron-bearing silicate glasses at ambient conditions. *J. Non-Cryst. Solids* 275, 175–188.
- Carmichael, I.S.E., Ghiorso, M.S., 1986. Oxidation–reduction relations in basic magmas: a case for homogeneous equilibria. *Earth Planet. Sci. Lett.* 78, 200–210.
- Christie, D.M., Carmichael, I.S.E., Langmuir, C.H., 1986. Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 79, 397–411.
- Cooney, T.F., Sharma, S.K., 1990. Structure of glasses in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--CaMgSiO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{--CaMnSiO}_4$ . *J. Non-Cryst. Solids* 122, 10–32.
- Di Muro, A., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., Reynard, B., 2006a. Determination of water content and speciation in natural silicic glasses by confocal Raman spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2878–2884.
- Di Muro, A., Giordano, D., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., Romano, C., 2006b. Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry. *Appl. Geochem.* 21, 802–812.
- Dingwell, D.B., Brearley, M., 1988. Melt densities in the  $\text{CaO--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  system and the compositional dependence of the partial molar volume of ferric iron in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2815–2872.
- Dingwell, D.B., Virgo, D., 1987. The effect of oxidation state on the viscosity of melts in the  $\text{Na}_2\text{O--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 195–205.
- Dingwell, D.B., Virgo, D., 1988. Melt viscosities in the  $\text{Na}_2\text{O--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  system and factors controlling the relative viscosities of fully polymerized silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 395–403.
- Dingwell, D.B., Brearley, M., Dickinson, J.J.E., 1988. Melt densities in the  $\text{Na}_2\text{O--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  system and the partial molar volume of tetrahedrally-coordinated ferric iron in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2467–2475.
- Dyar, D.M., Naney, M.T., Swanson, S.E., 1987. Effects of quench methods on the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratios: a Mössbauer and wet-chemical study. *Am. Mineral.* 72, 792–800.
- Fauriskov Nielsen, O., 1996. Low-frequency spectroscopic studies and intermolecular vibrational energy transfer in liquids. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C Phys. Chem.* 57–99.
- Fialin, M., Wagner, C., Métrich, N., Humler, E., Galois, L., Bézou, A., 2001.  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  vs.  $\text{FeL}\alpha$  peak energy for minerals and glasses: recent advances with the electron microprobe. *Am. Mineral.* 86, 456–465.
- Furukawa, T., Fox, K.E., White, W.B., 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 75, 3226–3237.
- Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M., Bény, J.M., 2001. The effect of water and  $f\text{O}_2$  on the ferric–ferrous ratio in silicate melts. *Chem. Geol.* 174, 255–273.
- Galeener, F.L., 1982a. Planar rings in glasses. *Solid State Commun.* 44, 1037–1040.



- Galeener, F.L., 1982b. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* 49, 53–62.
- Galoisy, L., Calas, G., Arrio, M.A., 2001. High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. *Chem. Geol.* 174, 307–319.
- Giordano, D., Dingwell, D.B., 2003. Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian-style basaltic eruptions. *Bull. Volcanol.* 65, 8–14.
- Jayasuriya, K.D., O'Neill, H.S.C., Nerry, A.J., Campbell, S.J., 2004. A Mossbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. *Am. Mineral.* 89, 1597–1609.
- Johnston, W.D., 1964. Oxidation–reduction equilibria in iron-containing glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 198–201.
- Johnston, W.D., 1965. Oxidation–reduction equilibria in molten Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 184–190.
- Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., Sack, R.O., 1983. The ferric–ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, 136–140.
- Kress, V.C., Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.* 108, 82–92.
- Lange, R., Carmichael, I.S.E., 1990. Thermodynamics properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility. In: Nicholls, J., Russel, J.K. (Eds.), *Understanding Magmatic Processes. Modern Methods in Igneous Petrology. Rev. Miner.*, vol. 24, pp. 25–64.
- Long, D.A., 1977. *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York.
- Magnien, V., Neuville, D.R., Cormier, L., Mysen, B.O., Briois, V., Belin, S., Pinet, O., Richet, P., 2004. Kinetics of iron oxidation in silicate melts: a preliminary XANES study. *Chem. Geol.* 213, 253–263.
- Magnien, V., Neuville, D.R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J.L., Pinet, O., Richet, P., 2006. Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids: a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. *J. Nucl. Mater.* 352, 190–195.
- Matson, D.W., Sharma, S.K., Philpotts, J.A., 1983. The structure of high-silica alkali-silicate glasses – a Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids* 58, 323–352.
- McMillan, P.F., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts: applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 69, 622–644.
- McMillan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P., Reynard, B., 1995. A study of SiO<sub>2</sub> glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3653–3664.
- Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Metrich, N., Pichavant, M., Clocchiatti, R., Montagnac, G., in press. The Influence of Glass Polymerisation on Micro-Raman Calibrations for Total Water Determination: Implications for the Analyses of Basaltic Glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Métrich, N., Bertagnini, P., Landi, P., Rosi, M., 2001. Crystallisation driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands). *J. Petrol.* 42, 1471–1490.
- Métrich, N., Bonnini-Mosbah, M., Susini, J., Menez, B., Galoisy, L., 2002. Presence of sulfate (S<sup>IV</sup>) in arc magmas: implications for volcanic sulfur emissions. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1538.
- Métrich, N., Susini, J., Foy, E., Farges, F., Massare, D., Sylva, L., Lequien, S., Bonnini-Mosbah, M., 2006. Redox state of iron in peralkaline rhyolitic glass/melt: X-ray absorption micro-spectroscopy experiments at high temperature. *Chem. Geol.* 231, 350–363.
- Moretti, R., 2005. Polymerisation, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of silicate melts. *Ann. Geophys.* 48, 583–608.
- Mysen, B.O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids: from haplobasalt to haploandesite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 95–112.
- Mysen, B.O., 2007. The solution behavior of H<sub>2</sub>O in peralkaline aluminosilicate melts at high pressure with implications for properties of hydrous melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1820–1834.
- Mysen, B.O., Richet, P., 2005. *Silicate Glasses and Melts – Properties and Structure*. Elsevier, Amsterdam.
- Mysen, B.O., Toplis, M.J., 2007. Structural behaviour of Al<sup>3+</sup> in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure. *Am. Mineral.* 92, 933–946.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Harrison, W.J., Scarfe, C.M., 1980. Solubility mechanisms of H<sub>2</sub>O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* 65, 900–914.
- Moore, G., Richter, K., Carmichael, I.S.E., 1995. The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 120, 170–179.
- Moretti, R., Papale, P., 2004. On the oxidation state and volatile behavior in multi-component gas phase equilibria. *Chem. Geol.* 213, 265–280.
- Ottonello, G., Moretti, R., Marini, L., Vetusch Zuccolini, M., 2001. On the oxidation state of iron in silicate melts and glasses: a thermochemical model. *Chem. Geol.* 174, 157–179.
- Pasquarello, A., Car, R., 1998. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.* 80, 5145–5147.
- Sack, R.O., Carmichael, I.S.E., Rivers, M., Ghiorso, M.S., 1980. Ferric–ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 369–376.
- Severs, M.J., Azbej, T., Thomas, J.B., Mandeville, C.W., Bodnar, R.J., 2007. Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: evidence from Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* 237, 358–371.
- Sharma, S.K., Mammone, J.F., Nicol, M.F., 1981. Ring configurations in vitreous silica – a Raman spectroscopic investigation. *Nature* 292, 140–141.
- Sharma, S.K., Simons, B., Yoder, H.S., 1983. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene and gehlenite in crystalline and glassy states. *Amer. Mineral.* 68, 1113–1125.
- Thomas, R., 2000. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.* 85, 868–872.
- Wallace, P.J., 2001. Volcanic SO<sub>2</sub> emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 108, 85–106.
- Wang, Z., Cooney, T.F., Sharma, S.K., 1993. High temperature structural investigation of Na<sub>2</sub>O 0.5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O FeO 3SiO<sub>2</sub> melts and glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 115, 112–122.
- Wang, Z., Cooney, T.F., Sharma, S.K., 1995. In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1571–1577.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: a Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.* 86, 714–730.
- Wilke, M., Behrens, H., Burkhard, D.J.M., Rossano, S., 2002. The oxidation state of iron in silicic melt at 500 MPa water pressure. *Chem. Geol.* 189, 55–67.
- Wilke, M., Partzsch, G.M., Bernhardt, R., Lattard, D., 2005. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chem. Geol.* 220, 143–161.
- Wilke, M., Schmidt, C., Farges, F., Malavergne, V., Gautron, L., Simionovici, A., Hahn, M., Petit, P.E., 2006. Structural environment of iron in hydrous aluminosilicate glass and melt-evidence from X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Geol.* 229, 144–161.

## Annexe 2. Intégralité des compositions et teneurs des inclusions et golfes analysés par FTIR et/ou micro-spectroscopie Raman.

### (1) Inclusions trachy-andésitiques de Tanna (Vanuatu)

	tan6-1	tan6-2	tan6-3	tan6-5	tan6-8a	tan6-8b	tan6-8c	tan6-8d	tan6-10a	tan6-10b	tan6-10c	tan6-12a	tan6-12b	tan6-13a
SiO <sub>2</sub>	57,85	56,79	57,10	57,24	57,67	57,09	56,93	57,07	56,88	55,44	56,89	57,18	56,92	58,13
TiO <sub>2</sub>	0,81	0,84	0,96	0,81	0,95	0,91	0,91	0,90	0,93	0,78	1,01	0,84	1,12	1,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,83	15,29	15,14	15,27	15,35	15,57	15,39	15,28	15,83	15,47	15,37	15,63	15,56	15,55
FeO	7,84	8,27	7,90	8,20	7,82	8,17	8,48	8,40	8,22	8,37	8,13	8,08	7,84	7,98
MnO	0,20	0,19	0,16	0,19	0,10	0,20	0,14	0,18	0,20	0,14	0,23	0,20	0,14	0,23
MgO	3,00	3,12	3,01	3,19	3,02	3,18	3,20	3,17	3,16	3,31	3,10	3,06	3,04	2,95
CaO	6,05	6,28	6,15	6,24	6,22	6,24	6,33	6,29	6,39	6,87	6,32	6,54	6,12	6,04
Na <sub>2</sub> O	3,71	3,86	3,86	3,83	3,69	3,71	3,79	3,59	3,80	3,75	3,82	3,67	3,71	3,52
K <sub>2</sub> O	3,09	3,02	3,15	2,97	3,24	2,86	2,94	2,90	3,00	2,62	3,06	2,96	3,15	3,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SUM	98,36	97,66	97,44	97,92	98,07	97,94	98,11	97,78	98,40	96,75	97,92	98,16	97,60	98,72
NBO/T <sub>ary</sub> <sup>1</sup>	0,31	0,34	0,33	0,34	0,32	0,33	0,34	0,34	0,33	0,36	0,34	0,33	0,32	0,31
d <sup>2</sup>	59	32	96	97	56	47	51	56	58	57	59	64	42	54
μ <sup>3</sup>	2,618	2,648	2,634	2,639	2,633	2,632	2,628	2,632	2,636	2,656	2,641	2,678	2,642	2,639
abs <sup>4</sup>	0,604	0,231	0,886	0,907	0,465	0,437	0,53	0,535	0,552	0,496	0,514	0,309	0,342	0,419
ε <sub>3550</sub> <sup>5</sup>	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32	62,32
C <sub>H2O</sub> <sup>6</sup>	1,13	0,79	1,01	1,02	0,91	1,02	1,14	1,05	1,04	0,95	0,95	n.d.	0,89	0,85
C <sub>H2O</sub> <sup>7</sup>	1,14	1,08	1,04	1,08	1,20	n.d.	1,10	1,11	1,09	1,11	1,09	0,98	0,96	1,02
C <sub>H2O</sub> <sup>8</sup>	1,09	0,95	0,94	1,03	1,14	n.d.	1,03	1,05	1,05	0,99	1,04	0,96	0,96	0,84

(1 suite) Inclusions trachy-andésitiques de Tanna (Vanuatu)

	Tan6-13b	Tan6-14	Tan6-15	Tan6-1	Tan6-2a	Tan6-3	Tan6-3'	Tan6-5	Tan6-5b	Tan6-6	Tan6-30	Tan6-31a	Tan6-35a
SiO <sub>2</sub>	58,32	57,20	56,59	56,30	56,10	56,89	56,89	61,63	61,46	56,34	53,64	54,35	53,28
TiO <sub>2</sub>	0,94	1,00	0,82	0,90	0,97	0,82	0,82	0,97	0,99	0,90	0,64	0,41	0,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,72	15,99	15,19	15,60	15,48	15,87	15,87	15,41	15,26	15,50	16,23	14,03	15,14
FeO	7,56	7,91	8,21	8,46	8,33	8,26	8,26	6,46	6,60	8,26	9,44	11,34	9,71
MnO	0,15	0,21	0,17	0,11	0,14	0,15	0,15	0,03	0,12	0,18	0,22	0,26	0,24
MgO	2,84	2,99	3,14	3,14	3,16	3,04	3,04	2,15	2,13	2,94	3,64	3,84	3,41
CaO	5,77	6,39	6,22	6,19	5,84	6,06	6,06	3,83	3,81	5,94	7,82	8,42	7,13
Na <sub>2</sub> O	3,64	3,47	3,67	3,67	3,85	3,71	3,71	4,00	3,90	3,49	3,56	2,88	3,71
K <sub>2</sub> O	3,49	2,96	3,08	2,98	3,07	2,91	2,91	4,11	3,96	2,90	2,08	1,37	2,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,49	0,60	0,51	0,51	0,71	0,48	0,49	0,37	0,31	0,49
SUM	98,43	98,10	97,09	97,84	97,55	98,21	98,21	99,30	98,72	96,94	97,63	97,22	96,10
NBO/T <sub>dry</sub> <sup>1</sup>	0,29	0,31	0,34	0,36	0,36	0,34	0,34	0,25	0,24	0,34	0,42	0,49	0,43
d <sup>2</sup>	40	44	90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
μ <sup>3</sup>	2,617	2,643	2,637	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
abs <sup>4</sup>	0,389	0,356	0,861	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ε <sub>350</sub> <sup>5</sup>	62,32	62,32	62,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C <sub>H2O</sub> <sup>6</sup>	1,07	0,88	1,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C <sub>H2O</sub> <sup>7</sup>	1,08	1,06	1,10	1,43	1,48	1,36	1,19	1,18	1,02	1,40	1,09	1,24	1,18
C <sub>H2O</sub> <sup>8</sup>	0,89	1,10	1,02	1,31	1,17	1,20	1,06	0,96	0,86	1,12	0,98	1,02	1,13

(1 suite) Inclusions trachy-andésitiques de Tanna (Vanuatu)

	Tan6-35b	Tan6-24a	Tan6-28a	Tan6-32	Tan6-34	Tan6-36a	Tan6-39a	Tan6-39b	Tan6-40a	Tan6-40b	Tan6-43	Tan6-44	Tan6-45	Tan6-46
SiO <sub>2</sub>	54,15	53,15	57,03	56,32	56,41	53,41	56,00	56,96	54,71	54,78	55,83	56,05	56,23	56,58
TiO <sub>2</sub>	0,77	0,67	0,84	0,84	0,87	1,21	1,03	0,91	1,05	0,98	0,64	0,90	0,95	0,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,30	16,51	15,46	15,68	15,96	15,65	15,83	15,62	15,11	15,07	15,72	15,37	15,34	16,02
FeO	9,74	10,01	8,55	8,61	8,66	10,08	8,25	8,34	9,36	9,11	9,36	8,37	8,98	8,40
MnO	0,17	0,15	0,16	0,13	0,16	0,16	0,20	0,09	0,09	0,23	0,13	0,16	0,14	0,20
MgO	3,35	2,82	2,95	3,16	2,88	3,58	3,11	3,00	3,23	3,28	3,24	3,00	3,14	3,01
CaO	7,22	7,04	6,04	6,28	6,32	7,72	6,33	6,07	7,00	7,56	7,09	6,28	6,32	6,26
Na <sub>2</sub> O	3,73	3,90	3,84	3,69	3,55	3,70	3,67	3,60	3,66	3,79	3,65	3,61	3,67	3,72
K <sub>2</sub> O	2,28	2,53	3,04	2,68	2,85	1,68	3,18	3,12	2,60	2,46	2,22	3,05	2,84	3,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,51	0,51	0,53	0,52	0,54	0,42	0,64	0,58	0,41	0,38	0,40	0,64	0,48	0,60
SUM	97,21	97,30	98,46	97,91	98,20	97,61	98,24	98,32	97,24	97,65	98,28	97,43	98,08	98,83
NBO/T <sub>dry</sub> <sup>1</sup>	0,43	0,39	0,36	0,36	0,35	0,43	0,37	0,35	0,40	0,42	0,38	0,37	0,37	0,36
C <sub>H2O</sub> <sup>7</sup>	1,04	0,91	1,45	1,60	1,25	1,37	1,25	1,10	1,23	1,27	1,29	0,91	0,98	1,20
C <sub>H2O</sub> <sup>8</sup>	1,04	0,91	1,30	1,48	1,11	1,10	1,08	1,09	1,23	1,30	1,17	0,81	0,97	1,08

**(2) Inclusions et golfes basaltiques de Stromboli (Arc Eolien)**

	ol 55c	ol 55d	ol 57a1	ol 57a2	ol 57a3	ol 58a1	ol 58a2	ol 58b1	ol 58b2	ol 58b3	ol 61b1
SiO <sub>2</sub>	47,48	47,33	49,24	48,74	48,93	48,13	47,62	48,07	49,18	49,70	48,43
TiO <sub>2</sub>	1,01	0,86	1,00	0,96	0,93	0,91	0,91	0,86	0,90	0,95	1,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,63	17,27	18,19	17,92	18,41	17,46	17,26	17,78	17,69	18,13	18,56
FeO	7,78	7,40	8,07	7,76	7,48	7,94	7,88	8,00	7,46	7,29	8,23
MnO	0,28	0,14	0,07	0,10	0,17	0,17	0,22	0,27	0,08	0,20	0,19
MgO	4,70	5,06	4,44	4,39	4,14	5,10	5,21	4,58	4,50	4,26	4,06
CaO	12,14	12,16	11,84	12,23	11,94	11,92	12,13	11,98	11,50	12,01	12,92
Na <sub>2</sub> O	2,54	2,34	2,57	2,66	2,68	2,68	2,51	2,30	2,45	2,90	2,10
K <sub>2</sub> O	1,76	1,48	1,83	1,80	1,95	1,68	1,65	1,78	1,82	1,85	1,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,58	0,57	0,59	0,57	0,61	0,59	0,56	0,58	0,62	0,59	0,60
SUM	95,88	94,61	97,83	97,13	97,24	96,58	95,94	96,19	96,19	97,87	97,74
NBO/T <sub>dry</sub>	0,55	0,56	0,50	0,52	0,49	0,56	0,58	0,53	0,50	0,50	0,51
C <sub>H2O</sub> <sup>7</sup>	2,59	3,61	1,48	1,43	1,50	2,04	1,78	2,49	2,29	2,05	1,03
C <sub>H2O</sub> <sup>8</sup>	2,46	3,55	1,48	1,43	1,37	1,93	1,67	2,39	2,28	1,83	1,03



(2 suite) Inclusions et golfes basaltiques de Stromboli (Arc Eolien)

	ol 61b2	ol 62	ol 65	ol 46a	ol 47a	ol 48a	ol 49a	ol 54
SiO <sub>2</sub>	49,11	47,20	47,69	47,09	50,30	53,92	50,14	52,96
TiO <sub>2</sub>	1,05	0,89	0,94	0,96	1,71	1,27	1,13	1,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,38	17,41	17,73	17,41	16,08	15,75	16,14	15,51
FeO	8,07	7,86	7,93	7,75	10,61	8,20	9,46	9,88
MnO	0,30	0,20	0,15	0,15	0,29	0,18	0,16	0,12
MgO	4,00	4,90	4,60	4,77	3,20	3,20	3,79	3,46
CaO	12,42	11,78	11,92	12,66	7,72	5,49	7,61	7,21
Na <sub>2</sub> O	2,57	2,56	2,60	2,40	3,26	3,11	3,06	3,39
K <sub>2</sub> O	1,64	1,69	1,76	1,71	3,06	4,01	3,08	4,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62	0,58	0,59	0,57	0,84	1,24	0,65	1,24
SUM	98,14	95,07	95,91	95,46	97,06	96,38	95,21	99,65
NBO/T <sub>dry</sub>	0,50	0,55	0,54	0,57	0,47	0,39	0,46	0,50
C <sub>H2O</sub> <sup>7</sup>	1,02	2,42	1,87	3,11	0,54	1,96	2,05	0,06
C <sub>H2O</sub> <sup>8</sup>	1,02	2,31	1,72	3,08	0,65	1,95	1,96	0,09

<sup>1</sup> Valeur du paramètre structural calculée pour une composition anhydre.

<sup>2</sup> Epaisseur de l'échantillon (μm).

<sup>3</sup> Densité calculée de l'inclusion.

<sup>4</sup> Intensité mesurée de la bande H<sub>2</sub>O<sub>T</sub> (3550 cm<sup>-1</sup>) à l'infrarouge.

<sup>5</sup> Coefficient d'absorptivité molaire L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

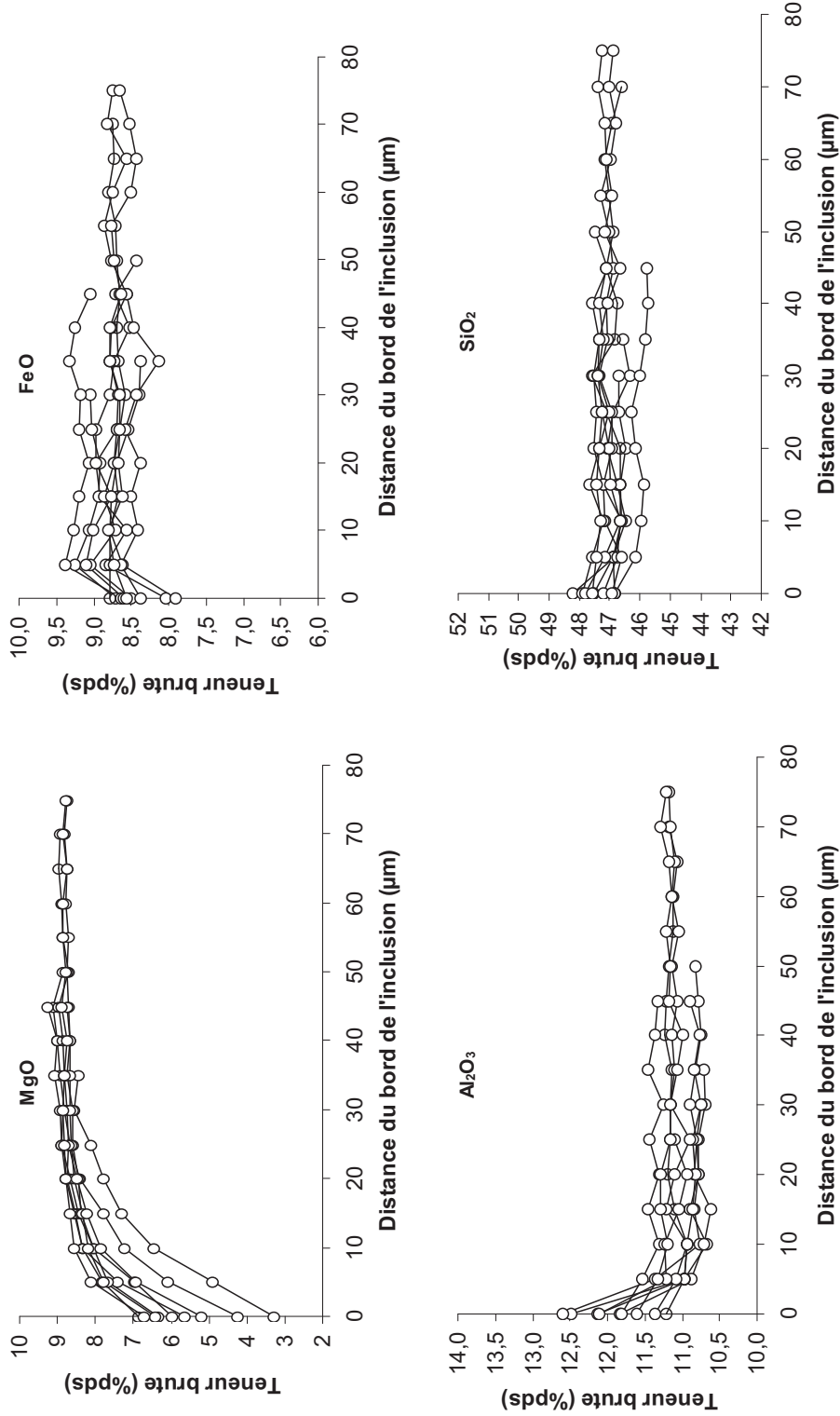
<sup>6</sup> Concentration en eau déterminée par FTIR.

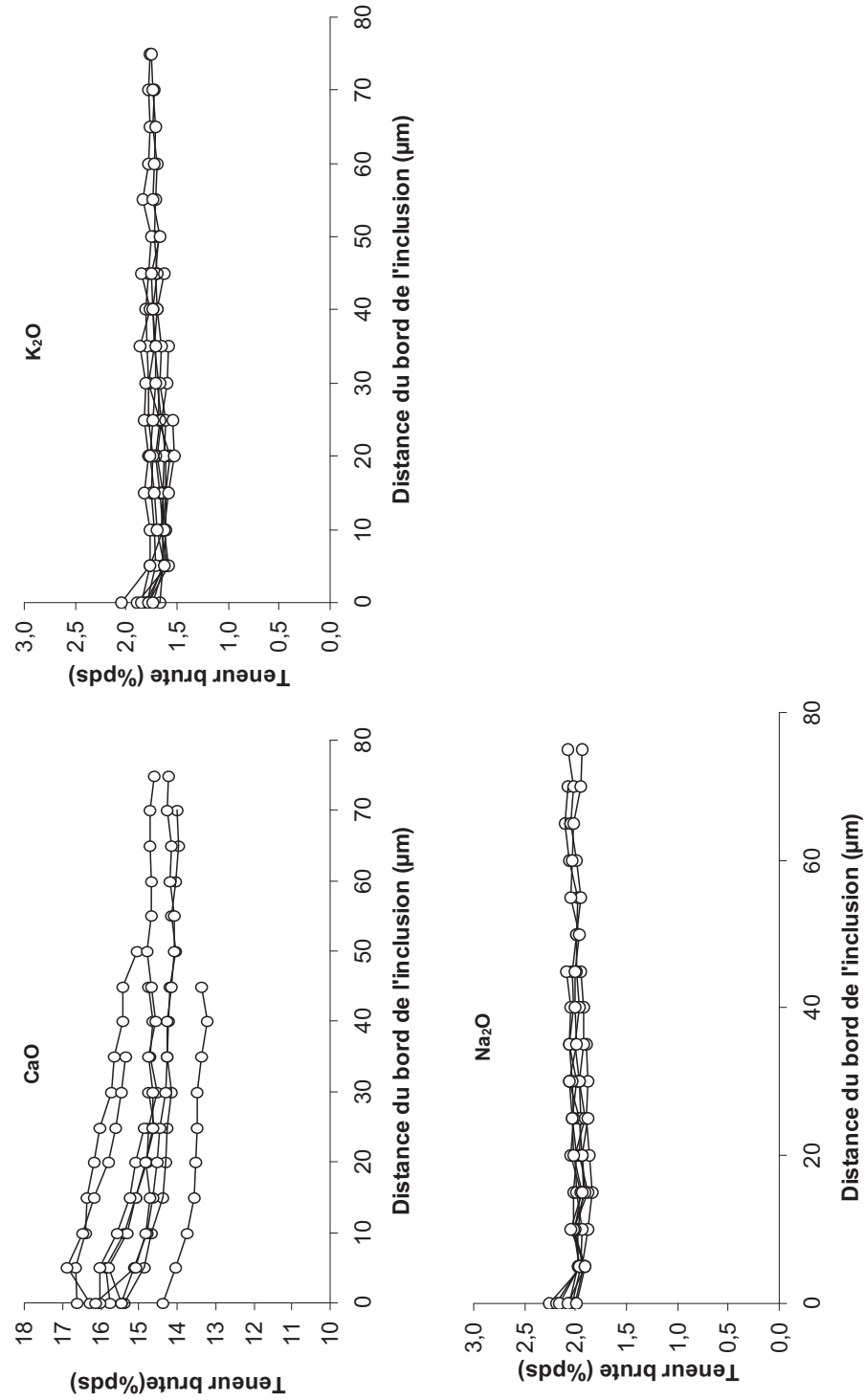
<sup>7</sup> Concentration en eau déterminée par micro-spectroscopie Raman en calibration externe.

<sup>8</sup> Concentration en eau déterminée par micro-spectroscopie Raman en paramétrisation.

### Annexe 3. Ensemble des profils de concentration des éléments majeurs réalisés dans les inclusions de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien)

La taille des inclusions dans lesquels ont été réalisés ces profils varie de 70 à 228  $\mu\text{m}$ .







# **Références bibliographiques**

## **A**

- Agrinier, P. et Jendrzejewski, N., 2000. Overcoming problems of density and thickness measurements in FTIR volatile determinations: a spectroscopic approach. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 265-272.
- Anderson, H.J. et Jackson, A., 1987. The deep seismicity of the Tyrrhenian Sea. *Geophys. J. Res.* **91**, 613-637.
- Ardia, P., Di Muro, A., Massare, D., Sanchez-Valle, C., Schmidt M.W. et Giordano, D., (Submitted). Densification mechanisms of haplogranite glasses at increasing water contents and pressure (1 atm – 2.5 GPa): insights from density and Raman data. *Chem. Geol.*
- Arias, A., Oddone, M., Bigazzi, G., Di Muro, A., Principe, C. et Norelli, P., 2006. New data for the characterisation of milos obsidians. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* **268**, 371-386.
- Arredondo, E.H. et Rossman, G., 2002. Feasibility of determining the quantitative OH content of garnets with Raman spectroscopy. *Am. Min.* **87**, 307-311.
- Asimow, P.D. et Langmuir, C.H., 2003. The importance of water to oceanic mantle melting regimes. *Nature.* **421**, 815-820.
- Aubaud, C., Bureau, H., Raepsaet, C., Khodja, H., Withers, A.C., Hirschmann, M.M. et Bell, D.R., 2009. Calibration of the infrared molar absorption coefficients for H in olivine, clinopyroxene and rhyolitic glass by elastic recoil detection analysis. *Chem. Geol.* **262**, 78-86.

## **B**

- Baker, M.B. et Stolper, E.B., 1994. Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**, 2811-2827.
- Baker, R., 2008. The fidelity of melt inclusions as records of melt composition. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 377-395.
- Barberi, F., Gandino, A., Gioncada, A., La Torre, P., Sbrana, A. et Zenuccini, C., 1994. The deep structure of the Aeolian Arc (Filicudi, Panarea, Vulcano sector) in light of gravity, magnetic and volcanological data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **61**, 189-206.
- Bartholomew, R.F., Butler, B.L., Hoover, H.L. et Wu, C.K., 1980. Infrared spectra of a water-containing glass. *J. Am. Cer. Soc.* **63**, 481-485.

- Behrens, H., Misiti, V., Freda, C., Vetere, F., Botcharnikov, R.E. et Scarlato, P., 2009. Solubility of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in ultrapotassic melts at 1200 and 1250 °C and pressure from 50 to 500 MPa. *Am. Min.* **94**, 105-120.
- Behrens, H., Roux, J., Neuville, D.R. et Siemann, M., 2006. Quantification of dissolved H<sub>2</sub>O in silicate glasses using confocal micro-Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **229**, 96-112.
- Bell, R. J., Dean, P. et Hibbins-Butler, D. C., 1970. Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *J. Phys. C Solid State Phys.* **3**, 2111–2118.
- Bell, R. J. et Dean, P., 1972. Structure of vitreous silica. Validity of the random network theory. *Philos. Mag.* **25**, 1381–1398.
- Blundy, J. et Cashman, K., 2008. Petrologic reconstruction of magmatic system variables and processes. *Rev. Mineral. Geochem.* **69**, 179-239.
- Bonnin-Mosbah, M., Métrich, N., Susini, J., Salomé, M., Massare, D. et Menez, B., 2002. Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edges in natural silicate glasses. *Spectrochim. Acta.* **57**, 711-725.
- Bouvier, A.S., Métrich, N. et Deloule, E., 2008. Slab-derived fluids in magma sources of St-Vincent (Lesser Antilles Arc): volatile and light element imprints. *J. Petrol.* **49**, 1427-1448.
- Bureau H., 1996. Les éléments volatils associés aux magmas du Piton de la Fournaise : une approche par l'étude des inclusions fluides et vitreuses, Thèse de doctorat, Université Paris Denis Diderot.

## C

- Cervantes, P., Kamenetsky, V. et Wallace, P., 2002. Melt inclusion Volatile contents, Pressures of crystallization for Hawaiian picrites, and the problem of shrinkage bubbles. *EOS Trans, AGU, 83 (47), Fall Meet Suppl. Abstract V22A-1217.*
- Cervantes, P. et Wallace, P.J., 2003a. Role of H<sub>2</sub>O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico. *Geol. Soc. Am.* **31**, 235-238.
- Cervantes, P. et Wallace, P., 2003b. Magma degassing and basaltic eruption styles: a case study of ~2000 yr BP Xitle volcano in central Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **120**, 249-270.

- Chabiron, A., Pironon, J. et Massare, D., 2004. Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 485-492.
- Champallier, R., 2005. Déformation expérimentale à Haute Température et Haute Pression de magmas partiellement cristallisés. Thèse de doctorat. Université d'Orléans. 213 p.
- Clocchiatti R., 1975. Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz. Etude optique, thermo-optique et chimique. Applications géologiques. *Mémoire de la Société Géologique de France*, **122**, 1-96.
- Clocchiatti, R., Gioncada A., Mosbah, M. et Sbrana, A., 1994. Possible deep origin of sulfur output at Vulcano (Southern Italy) in the light of melt inclusion studies. *Acta Volcanol.* **5**, 49-53.
- Cooney, T.F. and Sharma, S.K., 1990. Structure of glasses in the system  $Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$ ,  $Mn_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4$ - $CaMgSiO_4$  and  $MnSiO_4$ - $CaMnSiO_4$ . *J. Non-Cryst. Solids* **122**, 10-32.

## **D**

- Danyushevsky, L.V., Falloon, T.J., Sobolev, A.V., Crawford, A.J., Carroll, M. et Price, R.C., 1993. The  $H_2O$  content of basalt glasses from Southwest Pacific back-arc basins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 347-362.
- Danyushevsky, L.V., della-Pasqua, F.N. et Sokolov, S., 2000. Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas:: petrological implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **138**, 68-83.
- Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W. et Sobolev, A.V., 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chem. Geol.* **183**, 5-24.
- Davis, M.G., Garcia, M.O. et Wallace, P., 2003. Volatiles in glasses from Mauna Loa volcano, Hawaiï: implications for mantle degassing and contamination, and growth of Hawaiian volcanoes. *Contrib. Min. Petrol.* **144**, 570-591.
- De Astis, G., Frazzetta, G. et La Volpe, L., 1989. I depositi di riempimento della caldera del piano e i depositi della Lentia. *Boll. G.N.V.* **2**, 763-778.
- De Astis, G. et La Volpe, L., 1997. Volcanological and petrological evolution of Vulcano island (Aelian Arc, southern Tyrrhenian Sea). *J. Geophys. Res.* **102**, 8021-8050.



- De Astis, G., Ventura, G. et Vilardo, G., 2003. Geodynamic significance of the Aeolian volcanism (Southern Tyrrhenian Sea, Italy) in light of structural, seismological, and geochemical data. *Tectonics*. **22**, 1040-1056.
- De Astis, G., Dellino, P., La Volpe, L., Lucchi, F. et Tranne, C.A., 2006. Carta geologica della isola di Vulcano.
- Deloule, E., Paillat, O., Pichavant, M. et Scaillet, B., 1995. Ion microprobe determination of water in silicate glasses: methods and applications. *Chem. Geol.* **125**, 19-28.
- De Rosa, R., Guillou, H., Mazzuoli, R. et Ventura, G., 2003. New unspiked K-Ar ages of volcanic rocks of the central and western sector of the Aeolian Islands : reconstruction of the volcanic stages. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **120**, 161-178.
- Devine, J.D., Gardner, J.E., Brack, H.P., Graham, D.L. et Rutherford, M.J., 1995. Comparison of microanalytical methods for estimating H<sub>2</sub>O contents of silicic volcanic glasses. *Am. Min.* **80**, 319-328.
- Di Muro, A., Neri, A. et Rosi, M., 2004. Contemporaneous convective and collapsing eruptive dynamics: the transitional regime of explosive eruptions. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L10607.
- Di Muro, A., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B. et Reynard, B., 2006a. Quantification of water content and speciation in natural silicate glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal micro-Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 2868-2884.
- Di Muro, A., Giordano, D., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B. et Romano, C., 2006b. Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry. *Appl. Geochem.* **70**, 802-812.
- Di Muro, A., Métrich, N., Mercier, M., Giordano, G., Massare, D. et Montagnac, G., 2009. MicroRaman Determination of Iron Redox State in Dry Natural Glasses: Application to Peralkaline Rhyolites and Basalts. *Chem. Geol.* **259**, 78-88.
- Dingwell, D.B. et Brearley, M., 1988. Melt densities in the CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system and the compositional dependence of the partial molar volume of ferric iron in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 2815-2872.
- Dingwell, D.B., Brearley, M. et Virgo, D., 1988. The dual role of ferric iron in liquid silicates: Effects on density & viscosity. *Chem. Geol.* **70**, 86.
- Dingwell, D. B., Romano, C. et Hess, K.U., 1996. The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under *P-T-X* conditions relevant to silicic volcanism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **124**, 19-28.

- Dixon, J.E., Stolper, E. et Delaney, J.R., 1988. Infrared spectroscopic measurements of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 87-104.
- Dixon, E.J., Stolper, E.M. et Holloway, J.R., 1995. An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models. *J. Petrol.* **36**, 1607-1631.

## **F**

- Faure, F. et Schiano, P., 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 882-898.
- Faurskov Nielsen O., 1996. Low-frequency spectroscopic studies and intermolecular vibrational energy transfer in liquids. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C Phys. Chem.*, 57-99.
- Flügel, A., 2009a. Statistical regression modelling of glass properties – a tutorial. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A.* **50** (1), 25-46.
- Flügel, A., 2009b. How can we obtain reliable glass data from the literature? *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A.* **50** (1), 53-56.
- Frazzetta, G., Gillot, P.Y., La Volpe, L. et Sheridan, M.F., 1984. Volcanic hazards of Fossa Vulcano: data from the last 6 000 years. *Bull. Volcanol.* **47**, 105-124.
- Furukawa, T., Fox, K.E. et White, W.B., 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* **75**, 3226-3237.

## **G**

- Gabbianelli, G., Romagnoli, C., Rossi, P.L., Calanchi, N., et Lucchini, F., 1991. Submarine morphology and tectonics of Vulcano (Aeolian Islands, southern of Tyrrhenian sea). *Acta Vulcanol.* **1**, 135-141.
- Gaetani, G.A., Grove, T.L. et Bryan, W.B., 1993. The influence of water on the petrogenesis of subduction-related igneous rocks. *Nature.* **365**, 332-334.
- Galeener, F.L. et Mikkelsen, Jr., J.C., 1981. Raman diffusion profilometry: OH in vitreous SiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **38**, 336-338.
- Galeener F.L., 1982a. Planar rings in glasses. *Solid State Comm.* **44**, 1037-1040.
- Galeener F.L., 1982b. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53-62.

- Gasparini, C., Iannaccone, G., Scandone, P. et Scarpa, R., 1982. Seismotectonics of the Calabrian arc. *Tectonophysics*. **84**, 267-286.
- Gillot, P.Y., 1987. Histoire volcanique des Iles Eoliennes : arc insulaire ou complexe orogénique annulaire ? *D.T. IGAL*. **11**, 35-42.
- Gioncada, A., Clocchiatti, R., Sbrana, A., Bottazzi, P., Massare, D. Et Ottolini, L., 1998. A study of melt inclusion s at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): Insights of the primitive magmas and on the volcanic feeding system. *Bull. Volcanol*. **60**, 286-306.
- Giordano, D. et Dingwell, D.B., 2003. Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**, 337-349.
- Giordano, D., Romano, C., Dingwell, D.B., Poe, B. et Behrens, H., 2004. The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **68**, 5159-5168.
- Giordano, D., Mangiacarpa, A., Potuzak, M., Russel, J.K., Romano, C., Dingwell, D.B. et Di Muro A., 2006. An expanded non-Arrhenian model for silicate melt viscosity, a treatment for metaluminous, peraluminous, and peralkaline liquids. *Chem. Geol.* **229**, 42-56.
- Giordano, D., Ardia, P., Mangiacapra, A., Romano, C., Dingwell, D.B., Cioni, R., Schmidt, M.W. et Hess K.U., 2007. The rheology of Vesuvius magmas. *Geophys. Res. Abs.* **9**, 04796.
- Giordano, D., Russel, J.K. et Dingwell, D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **271**, 123-134.
- Giordano, D., Ardia, P., Romano, C., Dingwell, D.B., Di Muro, A., Schmidt, M.W., Mangiacapra, A. et Hess, K.U. The rheological evolution of alkaline Vesuvius magmas and comparison with alkaline series from the Phlegrean Fields, Etna, Stromboli and Teide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, sous presse.
- Ghiorso, M.S. et Sack, R.O., 1995. Chemical Mass Transfer in Magmatic Processes. IV. A Revised and Internally Consistent Thermodynamic Model for the Interpolation and Extrapolation of Liquid-Solid Equilibria in Magmatic Systems at Elevated Temperatures and Pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 197-212.
- Grove, T.L., Parman, S.W., Bowring, S.A., Price, R.C. et Baker, M.B., 2002. The role of an H<sub>2</sub>O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from Mt Shasta region, N. California. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 375-396.
- Grove, T.L., Chatterjee, N., Parman, S.W. et Medard, E., 2006. The influence of H<sub>2</sub>O on mantle wedge melting. *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 74-89.

## **H**

- Hauri, E., 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chem. Geol.* **183**, 115-141.
- Hauri, E., Wang, J., Dixon, J.E., King, P.L., Mandeville, C. et Newman, S., 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 1: Calibration, matrix effects and comparisons with FTIR. *Chem. Geol.* **183**, 99-114.
- Hervig, R.L., Mazdab, F.K., Moore, G. et Mc Millan, P.F., 2003. Analyzing hydrogen (H<sub>2</sub>O) in silicate glass by secondary ion mass spectrometry and reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. In: De Vivo, B., Bodnar, R.J. (Eds.), Melt inclusions in volcanic systems methods, applications and problems. *Elsevier*, 83-103.
- Holloway, J.R., Dixon, J. et Pawley, A.R., 1992. An internally heated, rapid-quench, high pressure vessel. *Am. Min.* **77**, 643-646.

## **I**

- Ihinger, P.D., Hervig, R.L. et McMillan, P.F., 1994. Analytical methods for volatiles in glasses. Volatiles in Magma, *Rev. Min., Min. Soc. Am.* **30**, 67-112.

## **J**

- Jarosewich, E., Nelen, J. A. et Norberg, J. A., 1979. Electron microprobe reference samples for mineral analysis: Smithsonian. *Contrib. Earth Sci.* **22**, 68-72.
- Jaupart, C. et Vergnolle, S., 1988. Laboratory models of Hawaiian and Strombolian eruptions. *Nature*. **331**, 58-60.

## **K**

- Kamenetsky, V.S. et Clocchiatti, R., 1996. Primitive magmatism of Mt. Etna : insights from mineralogy and melt inclusions. *Earth planet. Sci. Lett.* **142**, 553-572.
- Keller, J., 1980. The Island of Vulcano. *Rend. S.I.M.P.* **36**, 369-414.
- Kent, A.J.R., 2008. Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks. *Rev. Mineral. Geochem.* **69**, 273-331.

- King, P.L., Vennemann, T.W., Holloway, J.R., Hervig, R.L., Lowenstern, J.B. et Forneris, J.F., 2002. Analytical techniques for volatiles: A case study using intermediate (andesitic) glasses. *Am. Min.* **87**, 1077-1089.
- King, P.L., Dalby, K.D., Lui, D.K. et Griffin, T., 2005. A new reflectance IR spectroscopy method for analyzing H<sub>2</sub>O in rhyolitic to basaltic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69** (suppl. 1), A744.
- Kress, V.C. et Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox state. *Contrib. Min. Petrol.* **108**, 82-92.
- Kushiro, I., Syono, Y. et Akimoto, S., 1968. Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures. *J. Geophys. Res.* **73**, 6023-29.
- Kushiro, I., 1982. Density of tholeiite and alkali basalt magmas at high pressure. *Carnegie inst. Washington Year Book.* **82**, 305-309.

## **L**

- Lange, R.A. et Carmichael, I.S.E., 1987. Densities of Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-MgO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 2931-2946.
- Lange, R. et Carmichael, I.S.E., 1990. Thermodynamics properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility. In, Nicholls J., Russel J.K. (Eds.), *Understanding Magmatic Processes. Modern Methods of Igneous Petrology.* *Rev. Mineral.* **24**, 25-64.
- Larsen, J.F. et Gardner, J.E., 2004. Experimental study of water degassing from phonolite melts: implications for volatile oversaturation during magmatic ascent. *J. Volc. Geoth. Res.* **134**, 109-124.
- Lesne, P., Scaillet, B., Pichavant, M., Iacono-Marziano, G. et Beny, J.M., The water solubility in alkali basalts from Italy: an experimental study. Submitted to *Contrib. Mineral. Petrol.*. (2008).
- Linnen, R., 2005. The effect of water on accessory phase solubility in subaluminous and peralkaline granitic melts. *Lithos.* **80**, 267-280.
- Litasov, K. et Ohtani, E., 2007. Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle. *Geol. Soc.f Amer. Spec. Paper* 421.
- Long, D.A., 1977. Raman Spectroscopy. Great Britain, McGraw-Hill, Inc, 275p.

## **M**

- Magnien, V., Neuville, D.R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J.-L., Pinet, O. et Richet, P., 2006. Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids, A high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. *J. Nuc. Mat.* **352**, 190-195.
- Malfait, W.J., 2009. The  $4500\text{cm}^{-1}$  infrared absorption band in hydrous aluminosilicate glasses is a combination band of the fundamental (Si,Al)-OH and O-H vibrations. *Am. Min.* **94**, 849-852.
- Mandeville, C.W., Webster, J.D., Rutherford, M.J., Taylor, B.E., Timbal, A. et Faure, K., 2002. Determination of molar absorptivities for infrared adsorption bands of  $\text{H}_2\text{O}$  in andesitic glasses. *Am. Min.* **87**, 813-821.
- Massare, D., Métrich, N. et Clocchiatti, R., 2002. High-temperature experiments on silicate melt inclusions in olivine at 1 atm: inference on temperatures of homogenization and  $\text{H}_2\text{O}$  concentrations. *Chem. Geol.* **183**, 87-98.
- Matson, D. W., Sharma, S. K. et Philpotts, J. A., 1983. The structure of high-silica alkali silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non Crvstal Solids.* **58**, 323-352.
- Mazzuoli, R., Tortorici, L. et Ventura, G., 1995. Oblique rifting in Salina, Lipari and Vulcano Islands (Aeolian Islands, Southern Tyrrhenian Sea, Italy). *Terra Nova.* **7**, 444-452.
- Mc Millan P.F., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts, applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Min.* **69**, 622-644.
- Mc Millan, P.F. et Remmele, R.L., 1986. Hydroxyl sites in  $\text{SiO}_2$  glass, a note on infrared and Raman spectra. *Am. Min..* **71**, 772-778.
- Mc Millan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P. et Reynard, B., 1995. A study of  $\text{SiO}_2$  glass and supercooled liquid to 1950K via high-temperature Raman spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**. 3653-3664.
- Médard, E., Schimdt, M.D. et Schiano, P., 2004. Liquidus surfaces of ultra-calcic primitive melts: formation conditions and sources. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 201-215.
- Médard, E., Schimdt, M.D., Schiano, P. et Ottolini, L., 2006. Melting of amphibole-bearing Wehrlites: an experimental study on the origin of ultra-calcic nepheline-normative melts. *J. Petrol.* **47**, 481-504.
- Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R. et Montagnac, G., 2009. Influence of polymerisation and oxidation on

- micro-Raman water analysis in aluminosilicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**, 197-217.
- Mercier, M., Di Muro, A., Métrich, N., Giordano, D., Belhadj, O. et Mandeville, C.W. Spectroscopic analysis (micro-FTIR and micro-Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Soumission Août, 2009
- Métrich, N. et Mosbah, M., 1988. Détermination des teneurs en carbone de quelques verres basaltiques : analyses par réactions nucléaires. *Bull. Volcanol.* **111**, 511-522.
- Métrich, N. et Clocchiatti, R., 1989. Melt inclusion investigation of the volatile behavior in historic alkaline magmas of Etna. *Bull. Volcanol.* **51**, 185-198.
- Métrich, N., Sigurdsson, H., Meyer, P. et Devine, J. D., 1991. The 1783 Lakagigar eruption: geochemistry, CO<sub>2</sub> and S degassing. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 435-447.
- Métrich, N. et Clocchiatti, R., 1996. Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**, 4151-4160.
- Métrich, M. et Rutherford, M.J., 1998. Low pressure crystallization paths of H<sub>2</sub>O-saturated basaltic-hawaiitic melts from Mt Etna: implication for open-system degassing of basaltic volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **62**, 1195-1205.
- Métrich, N., Bertagnini, A., Landi, P. et Rosi, M., 2001. Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian island, Italy). *J. Petrol.* **42**, 1471-1490.
- Métrich, N., Allard, P., Spilliaert, N., Andronico, D. et Burton, M., 2004. 2001 flank eruption of the alkali- and volatiles-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228**, 1-17.
- Métrich, N., Bertagnini, A., Garaebiti, E., Belhadj, O., Edouard, D. et Mercier, M., 2008. First Assessment Of Volatiles Dissolved In Magma Feeding Yasur Activity (Vanuatu Arc). *A.G.U. Fall Meeting, San Francisco*. V21B-2098. (abstr.).
- Métrich, N. et Wallace, P.J., 2008. Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. *Rev. Mineral. Geochem.* **69**, 363-402.
- Métrich, N., Bertagnini, A. et Di Muro, A. Conditions of Magma Storage, Degassing and Ascent at Stromboli: New Insights into the Volcano Plumbing System with Inferences on the Eruptive Dynamics. *J. Petrol.* (soumission 2009).
- Mourtada-Bonnefoi, C.C. et Laporte, D., 2004. Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt, an experimental study of the effect of ascent rate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 521-537.



- Mysen, B.O. et Virgo, D., 1980. Solubility mechanisms of water in basalt at high pressures and temperatures:  $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as a model. *Am. Mineral.* **65**, 1176-1184.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Harrison, W.J. et Scarfe, C.M., 1980. Solubility mechanisms of  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate melts at high pressures and temperatures, a Raman spectroscopic study. *Am. Min.* **65**, 900-914.
- Mysen, B.O., Seifert, F.A. et Virgo D., 1980. Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts. *Am. Min.* **65**, 867-884.
- Mysen, B.O., 1988. Structure and properties of silicate melts. *Elsevier*. Amsterdam.
- Mysen, B.O., Holtz, F., Pichavant, M., Beny, J.M. et Montel, J.M., 1997. Solution mechanisms of phosphorous in quenched hydrous and anhydrous granitic glass as a function of peraluminosity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 3913-3926.
- Mysen, B.O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids, from haplobasalt to haploandesite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 95-112.
- Mysen, B.O. et Cody, G.D., 2005. Solution mechanisms of  $\text{H}_2\text{O}$  in depolymerized peralkaline melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 5557-5566.
- Mysen, B.O., 2007. The solution behavior of  $\text{H}_2\text{O}$  in peralkaline aluminosilicate melts at high pressure with implications for properties of hydrous melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 1820-1834.

## N

- Nakamoto, K., 1978. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. *3<sup>rd</sup> edn.* New York: John Wiley, 448pp.
- Newman, S., Stolper, E.-M. et Epstein, S., 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. *Am. Min.* **71**, 1527-1541.
- Newman, S., Stolper, E.M. et Stern, R.J., 2000.  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  in magmas from Marianian arc and back arc systems. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **1**: 1999GC000027.
- Nichols, A.R.L et Wysoczanski, R.J., 2007. Using micro-FTIR spectroscopy to measure volatile contents in small and unexposed inclusions hosted in olivine crystals. *Chem. Geol.* **242**, 371-384.

## O



Ochs, F.A. et Lange, R.A., 1999. The density of hydrous magmatic liquids. *Science*. **283**, 1314-1317.

## **P**

Pandya, N., Muenow, D.W. et Sharma, S.K., 1992. The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **56**, 1875-1883.

Papale, P., Moretti, R. et Barbato, D., 2006. The compositional dependence of the saturation surface of H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts. *Chem. Geol.* **229**, 78-95.

Pasquarello, A. et Car, R., 1998. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145-5147.

Peccerillo, A., Dallai, L., Frezzotti, M.L. et Kempton, P.D., 2004. Sr-Nd-Pb-O isotopic evidence for decreasing crustal contamination with ongoing magma evolution at Alicudi volcano (Aeolian arc, Italy): implications for style of magma-crust interaction and for mantle source compositions. *Lithos*. **78**, 217-233.

Peccerillo, A., Frezzotti, M.L., De Astis, G. et Ventura, G., 2006. Modeling the magma plumbing of Vulcano (Aeolia, Islands, Italy) by integrated fluid-inclus on geobarometry, petrology and geophysics. *Geol. Soc. Am.* **34**, 17-20.

Persikov, E.S., Zharikov, P.G. et Polskoy, S.F., 1990. The effects of volatiles on the properties of magmatic melts. *Eu. J. Min.* **2**, 621-642.

Pichavant, M., Holtz, F. et McMillan, P.F., 1992. Phase relations and compositional dependance of H<sub>2</sub>O solubility in quartz-feldspar melts. *Chem. Geol.* **96**, 303-319.

Pichavant, M., Mysen, B.O. et Macdonald, R., 2002. Source and H<sub>2</sub>O content of high-MgO magmas in island arc settings: an experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **66**, 2193-2209.

Pichavant, M., Di Carlo, I., Le Gac, Y., Rotolo, S.G. et Scaillet, B., 2009. Experimental constraints on the deep magma feeding system at Stromboli Volcano, Italy. *J. Petrol.* **50**, 601-624.

Portnyagin, M., Almeev, R., Matveev, S. et Holtz, F., 2008. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. *Earth Planet. Sci; Lett.* **272**, 541-552.

Poussineau, S., 2005. Dynamique des magmas andésitiques : approche expérimentale et pétrostructurale ; application à la Soufrière de Guadeloupe et à la Montagne Pelée. Thèse de doctorat. Université d'Orléans. 300 p.

## **R**

- Raffaëly-Veslin, L., Champagnon, B. et Lesage, F., 2008. Thermal history and manufacturing processes of Roman panes studied by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1120-1124.
- Richet, P., Lejeune, A.M., Holtz, F. et Roux, J., 1996. Water and the viscosity of andesite melts. *Chem. Geol.* **128**, 185-197.
- Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S. et Wilke, M., 2000. Water and the density of silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **138**, 337-347.
- Robert, G., Russell, J.K., Giordano, D. et Romano, C., 2008. High-T deformation of volcanic materials in the presence of water. *Am. Min.* **93**, 74-80.
- Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. *Min. Soc. Am.* **12**. 644 p.
- Roggensack, K., Hervig, R.L., Mcknight, S.B. et Williams, S.N., 1997. Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: influence of volatiles on eruptive style. *Science*. **277**, 1639-1642.

## **S**

- Scaillet, B. et Evans, B.W., 1999. The 15 June 1991 eruption of Mont Pinatubo. I. Phase equilibria and Pre-Eruption P-T-fO<sub>2</sub>-fH<sub>2</sub>O conditions of the dacite magma. *J. Petrol.* **40**, 381-411.
- Scaillet, B. et Pichavant, M., 2004. Crystallization conditions of Vesuvius phonolites. *Geophys. Res. Abs.* **6**, 03764.
- Schiano, P., Eiler, J.M., Hutcheon, I.D. et Stolper E.M., 2000. Primitive CaO-rich, silica-undersaturated melts in island-arcs: evidence for the involvement of clinopyroxene-rich lithologies in the petrogenesis of arc magmas. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **1**, 1999GC000032.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L. et Buzà, T., 2001. Transition of Mt Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature*. **412**, 900-904.

- Schiano, P., 2003. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth Sci. Rev.* **63**, 121-144.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L. et Sbrana, Alessandro, 2004. The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-Alkaline magmatism in South Italy volcanoes: A melt inclusion approach. *Earth Planet. Sci. Lett.* **220**, 121-137.
- Schmidt, M.W., Green, D.H. et Hibberson, W.O., 2004. Ultra-calcic magmas generated from Ca-depleted mantle: an experimental study on the origin of ankaramites. *J. Petrol.* **45**, 531-554.
- Scholze, H., 1959. Der Einbau des Wassers in Gläsern. *Glastechnische Berichte.* **32**, 81-88, 142-145, 278-281.
- Scholze, H., 1960. Zur Frage der Unterscheidung zwischen H<sub>2</sub>O-Molekeln und OH-Gruppen in Gläsern und Mineralen. *Naturwissenschaften.* **47**, 226-227.
- Scholze, H., 1966. Gases and water in glass. *Glass Ind.* **47**, 546-551, 622-628.
- Severs, M.J., Azbej, T., Thomas, J.B., Mandeville, C.W. et Bodnar, R.J., 2007. Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **237**, 358-371.
- Sharma, S.K., Mammone, J. F. et Nicol, M. F., 1981. Ring configurations in vitreous silica a Raman spectroscopic investigation. *Nature* **292**, 140–141.
- Sharma, S.K., Simons, B. et Yoder, H.S., 1983. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene and gehlenite in crystalline and glassy states. *Am. Mineral.* **68**, 1113–1125.
- Sharma, S.K., Cooney, T.F., Wang, Z. et Van Der Lan, S., 1997. Raman band assignment of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data. *J. Raman Spectro.* **28**, 697-709.
- Shaw, A.M., Hauri, E.H., Fischer, T.P., Hilton, D.R. et Kelley, K.A., 2008. Hydrogen isotopes in Mariana arc melt inclusions: Implications for subduction dehydration and the deep-Earth water cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **275**, 138-145.
- Silver, L. et Stolper, E., 1989. Water in Albitic Glasses. *J. Petrol.* **30**, 667-709.
- Silver, L., Ihinger, P et Stopler, E., 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**, 142-162.
- Sisson, T.W. et Layne, G.D., 1993. H<sub>2</sub>O in basaltic and basaltic andesite glass inclusions from 4 subduction-related volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 619-635.

- Sisson, T.W. et Grove, T.L., 1993. Temperatures and H<sub>2</sub>O contents of low-MgO high-Alumina basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**, 167-184.
- Sobolev, A.V. et Shimizu, N., 1993. Ultra-depleted primary melt included in an olivine from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*. **363**, 151-153.
- Sobolev, A.V., Danyushevsky, L.V., 1994. Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas. *J. Petrol.* **35**, 1183–1211.
- Sobolev, A.V., 1996. Melt inclusions as a source of primary petrographic information. *Petrol.* **4**, 209-220.
- Sobolev, A.V. et Chaussidon, M., 1996. H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from suprasubduction zones and mid-ocean ridges: implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **137**, 45-55.
- Sparks, R.S.J., 1978. The dynamics of bubble formation and growth in magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **3**, 1-37.
- Spilliaert, N., 2006. Dynamique de remontée, dégazage et éruption des magmas basaltiques riches en volatils : traçage par les inclusions vitreuses et modélisation des processus dans le cas de l'Etna, 2000-2002. Thèse de doctorat. IPGP. 264 p.
- Spilliaert, N., Métrich, N. et Allard, P., 2006a. S-Cl-F degassing pattern of water-rich alkali basalt: Modelling and relationship with eruption style on Mount Etna volcano. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 772-786.
- Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N. et Sobolev, A.V., 2006b. Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerfull 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). *J. Geophys. Res.* **111**, BO4203, doi:10.1029/2005/JB003934.
- Stolen, R.H. et Walrafen, G.E., 1976. Water and its relation to broken bond defects in fused silica. *J. Chem. Phys.* **64**, 2623-2631.
- Stolper, E.M., 1982. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **81**, 1-17.
- Stolper, E.M., 1989. Temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses. *Am. Min.* **74**, 1247-1257.
- Stolper, E.M. et Newman, S., 1994. The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 293-325.

- Suh, C.E., Luhr, J.F. et Njome, M.S., 2008. Olivine-hosted glass inclusions from Scoriae erupted in 1954-2000 at Mount Cameroon volcano, West Africa. *J. Volc. Geoth. Res.* **169**, 1-33.
- Sun, S.S. et McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotope systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In : A.D. Saunders and M.J. Norry (Editors). *Magmatism in the Ocean Basins*. 313-345.

## **T**

- Tait, S., Jaupart, C. et Vergnolle, S., 1989. Pressure, gas content and eruption, periodicity in a shallow crystallizing magma chamber. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, 107-123.
- Thomas, R., 2000. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *Am. Min.* **85**, 868-872.
- Thomas, R., Kamenetsky, V.S. et Davidson, P., 2006. Laser Raman spectroscopic measurements of water in unexposed glass inclusions. *Am. Min.* **91**, 467-470.
- Thomas, R., Métrich, N., Scaillet, B., Kamenetsky, V. et Davidson, P., 2008a. Determination of water in Fe-rich basalt glasses with confocal micro-Raman spectroscopy. *Z. geol. Wiss.* **36**, 31-37.
- Thomas, S.M., Thomas, R., Davidson, P., Reichart, P., Koch-Müller, M. et Dollinger, G., 2008b. Application of Raman spectroscopy to quantify trace water concentration in glasses and garnets. *Am. Min.* **93**, 1550-1557.
- Toplis, M.J., 2005. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 22-39.

## **V**

- Vergnolle, S. et Jaupart, C., 1990. Dynamics of degassing at Kilauea Volcano, Hawaii. *J. Geophys. Res.* **95**, 2793-2809.

## **W**

- Wallace, P., 2005. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusions and volcanic gas data. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **140**, 217-240.

- Wang, Z., Cooney, T.F. et Sharma, S.K., 1995. In situ structural investigation of iron containing silicate liquids and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 1571-1577.
- Waters, D.N., 1994. Raman spectroscopy of powders: effects of light absorption and scattering. *Spectrochim. Acta.* **50A**, 1833-1840.
- Westrich, H.R., 1987. Determination of water in volcanic glasses by Karl-Fisher Titration. *Chem. Geol.* **63**, 335-340.
- Whittington, A., Richet, P. et Holtz, F., 2000. Water and the viscosity of depolymerized aluminosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 3725-3736.
- Williams, J.P., Su, Y.S., Strzegowski, W.R., Butler, B.L., Hoover, H.L. et Altemose, V.O., 1976. Direct determination of water in glass. *Ceram. Bull.* **55**, 524-527.
- Wu, Z., Zhang, C. et Stair, P.C., 2006. Influence of absorption on quantitative analysis in Raman spectroscopy. *Catalysis Today.* **113**, 40-47.

## X

- Xue, X. et Kanzaki, M., 2004. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts : Constraints from  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 5027-5057.
- Xue, X., 2009. Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$ - $^1\text{H}$  double resonance NMR. *Am. Min.* **94**, 395-398.

## Y

- Yamashita, S., Kitamura, T. et Kusakabe, M., 1997. Infrared spectroscopy of hydrous glasses of arc magma compositions. *Geochim. J.* **31**, 169-174.

## Z

- Zajacz, Z., Halter, W., Malfait, W.J., Bachmann, O., Bodnar, R.J., Hirschmann, M.M., Mandeville, C.W., Morizet, Y., Muntener, O., Ulmer, P. et Webster, J.D., 2005. A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 631-642.

- Zhang, Y., Belcher, R., Ihinger, P.D., Wang, L., Xu, Z. et Newman, S., 1997. New calibration of infrared measurement of dissolved water in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 3089-3100.
- Zotov, N. et Keppler, H., 1998. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *Am. Min.* **83**, 823-834.





## RESUME

L'eau joue un rôle majeur sur les propriétés des magmas. L'inclusion vitreuse piégée dans le minéral est un outil puissant pour quantifier son abondance dans les magmas aux stades pré-éruptifs. Cependant, de nombreuses études consacrées à l'analyse de l'eau dans les inclusions vitreuses font apparaître 1) la nécessité d'avoir une large base de données pour interpréter son évolution au cours de la remontée des magmas vers la surface et 2) les évolutions post-piégeages que peuvent subir les inclusions et affectant leur signature initiale.

Dans ce travail nous avons cherché quantifier l'eau par micro-spectroscopie Raman dont la résolution spatiale est bien adaptée à l'étude des inclusions. Une large partie de la thèse est consacrée au développement de la spectroscopie Raman. Nous proposons une méthode permettant de comprendre, contrôler et quantifier les différents effets de matrice pouvant affecter les procédures d'analyse quantitative de l'eau. Cette méthode a ensuite été testée sur des inclusions vitreuses de composition variable (trachyandésite, basalte, basanite) et validée par une comparaison avec la spectroscopie infrarouge. Les nouveaux coefficients d'absorptivité infrarouge déterminés pour les compositions mafiques couplées aux données de la littérature nous ont aussi permis d'identifier l'évolution de ces coefficients en fonction de la chimie des verres.

Nous avons ensuite étudié spécifiquement la signature des teneurs en eau dissoutes des inclusions, de composition basanitique, piégées dans les olivines des produits de La Sommata (Vulcano, arc Eolien). Après une campagne d'échantillonnage, nous avons réalisé une étude fine de la composition (éléments majeurs et volatils dissous  $\text{CO}_2$ , S, Cl) des inclusions et de leurs olivines hôtes à l'état naturel ou soumises expérimentalement à de hautes températures (1200 et 1275°C) à 1 atmosphère. Les résultats chimiques et isotopiques ( $\delta\text{D}$ ) démontrent la fidélité de ces inclusions pour tracer le caractère primaire et hydraté de ces magmas basanitiques lorsque l'histoire de cristallisation est simple.

## ABSTRACT

Water has a major effect on the properties of magmas. Melt inclusion hosted in minerals is very useful to quantify the pre-eruptive content of water in magmas. However, many studies dedicated to water in the melt inclusions have demonstrated 1) the necessity of having a large dataset to decipher the magma water evolution and 2) that post-tapping processes may affect their original signature.

In this work, we sought to use the micro-Raman spectroscopy for quantitative analyses of water in silicate melts, a method with a good spatial resolution suitable for the study of small-sized melt inclusions. A large part of this manuscript is dedicated to the development of the Raman spectroscopy. We propose a method which allows to control, quantify and predict the matrix effects that affect the water content determination. This method has been tested on a large range of natural compositions (melt inclusions) from trachy-andesite to basalt and basanite and validated with an infrared spectroscopy comparison. The new molar absorptivity coefficients determined for mafic composition and literature data allow us to identify the evolution of this coefficient with composition.

Then, we have specifically studied the water significance in basanitic melt inclusions trapped in olivine from products of La Sommata cone (Vulcano, Aeolian Arc). After a sampling field work, an accurate study of major and volatile elements in melt inclusions and of the chemistry of their host mineral have been performed in natural state and after heating experimentation (1200-1275°C) at 1 atmosphere. The chemical and isotopic results ( $\delta\text{D}$ ) show the melt inclusions reliability to trace the primary and hydrated nature of arc-magmas, when the history of crystallisation is simple.